
Б. А. Ротенберг
КЕРАМИЧЕСКИЕ
КОНДЕНСАТОРНЫЕ
ДИЭЛЕКТРИКИ

Б.А.Ротенберг

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Место керамических диэлектриков в системе материалов электронной техники

Керамические диэлектрики составляют важную часть материалов электронной техники. Они являются основой керамических установочных деталей,более 60% всех электрических конденсаторов, большой части пьезоэлектрических элементов. Среди этих изделий керамические конденсаторы - наиболее массовый вид электрических конденсаторов, применяемых в разнообразной электротехнической и радиоэлектронной аппаратуре. Доля их выпуска в общем количестве конденсаторов, изготовляемых в промышленно развитых странах, превышает 60%, их производство составляет свыше 400 миллиардов штук в год, а темпы роста объемов выпуска велики.

Столь широкое распространение керамических конденсаторов вызвано рядом их преимуществ, к числу которых относятся:

- возможность реализации широкого диапазона емкостей, от долей пикофарад до сотен микрофарад, т.е. девять порядков величины;
- разнообразие электрических характеристик, в том числе обеспечение заданных значений температурного коэффициента емкости (ТКЕ), практически неограниченный диапазон частот и т. д.;
- высокая надежность и работоспособность в самых жестких эксплуатационных условиях;
- простота конструкции и связанные с ней низкая трудоемкость, материалоемкость и стоимость.

Развитие микроэлектроники привело к расширению объемов производства керамических конденсаторов и росту темпов их совершенствования, т.к. керамические безвыводные конденсаторы ("чипы") оказались конструктивно совместимыми с гибридными микросхемами, плоскими модулями и другими узлами современной радиоэлектронной аппаратуры; они позволяют широко использовать прогрессивную технологию поверхностного монтажа.

1.2. Исторический очерк развития керамических конденсаторов

Керамические конденсаторы являются группой более широкого класса конденсаторов с твердым неорганическим диэлектриком, к которому относятся также слюдяные, стеклянные конденсаторы и конденсаторы на основе тонких неорганических пленок [1]. Среди этих групп наиболее близки по конструкции, характеристикам, технологии и областям применения керамические и стеклянные конденсаторы. Смеси керамики и стекла служат диэлектриком стеклокерамических конденсаторов, по своим характеристикам являющихся промежуточными между собственно стеклянными и керамическими. Все эти группы соответствующих конденсаторных диэлектриков рассматриваются в настоящей монографии.

Исторически первым типом конденсаторов был стеклянный конденсатор - "Лейденская банка" - изобретенный в начале XYIII века Ван Мушенброком в Голландии. Уже в середине XYIII века подобные конденсаторы использовались в России М.В.Ломоносовым и Г.Рихманом для исследования атмосферного электричества. Начало широкого применения конденсаторов, связанное с развитием в начале XX в. электротехники и радиотехники, привело к росту производства прежде всего слюдяных и бумажных конденсаторов. Появление разработок керамических конденсаторов относится

к 20-30 гг. нашего столетия. Оно вызвано как потребностями аппаратуры в конденсаторах с заданной величиной ТКЕ, так и возможностями новых материалов диэлектрика на основе двуокиси титана, высокие диэлектрические свойства которой были обнаружены в начале XX в. [2]. В предвоенные годы и годы второй мировой войны большие успехи в разработке и производстве керамических материалов и конденсаторов были достигнуты в Германии. Дефицит слюды в этой стране стимулировал исследования в области керамики как заменителя слюды в конденсаторостроении. Некоторые характеристики немецких керамических материалов и конденсаторов того времени описаны в [3].

В СССР исследования и разработки в области керамических диэлектриков и конденсаторов также были интенсифицированы в 30-х гг. в связи с потребностями отечественной радиопромышленности. Работы Н.П. Богородицкого, И.Д.Фридберга, Е.А.Гайлиша, Г.А.Смоленского и других исследователей привели к созданию оригинальных материалов и конденсаторов, производство которых было начато в предвоенные годы. Однако наиболее резкий рост фундаментальных и прикладных исследований и их практическое воплощение в серийном производстве керамических конденсатров приходится на послевоенные годы в связи с бурным количественным и качественным развитием радиоэлектронной аппаратуры военного и народнохозяйственного назначения (телевидение, радиолокация и радионавигация, радиосвязь, магнитная запись и воспроизведение звука, широкая автоматизация производственных процессов в различных отраслях промышленности и т.п.). Именно в эти годы в СССР были разработаны конденсаторы низкого напряжения: дисковые КДК, трубчатые КТК, высоковольтные КВКТ, КВКБ, КВКГ, подстроечные КПК [3] и начато их серийное производство на специализированных заводах. Прогрессу в керамических конденсаторах способствовали открытия в области фундаментальной науки, прежде всего - открытие в годы второй мировой войны титаната бария, происшедшее практически одновременно в СССР (Б.М.Вул и И.М.Гольдман), США (Вайнер и Соломон) и Японии (Югава) и установление Б.М.Вулом и И.М.Гольдман его природы как сегнетоэлектрика. История открытия титаната бария описана Б.М.Вулом в работе [4]. Важное значение имело также открытие Г.И.Сканави высоких электрических свойств титаната кальция [2]. Эти открытия, а также последовавшие за ними исследования большого числа сегнетоэлектриков и родственных им соединений позволили значительно расширить возможности керамических диэлектриков и керамических конденсаторов на их основе. Разработки отечественных керамических материалов и конденсаторов в этот период осуществлялись Н.П.Богородицким, И.Д.Фридбергом, В.И.Жуковским, Г.А.Смоленским, Я.М.Ксендзовым и другими исследователями и инженерами. К этому периоду относится и значительный цикл работ по созданию технологии серийного производства керамических конденсаторов, в частности, вибрационного помола керамических масс, литья керамической пленки, горячего и холодного литья, высокомеханизированных процессов прессования и протяжки заготовок конденсаторов низкого напряжения, автоматического регулирования процесса обжига конденсаторных заготовок и других процессов. В целом состояние материаловедения и технологии изготовления керамических конденсаторов в начале 60-х годов отражено в фундаментальной монографии "Радиокерамика" [5].

Начало 60-х годов можно считать поворотным пунктом в развитии

керамических конденсаторов, что обусловлено новыми тенденциями в развитии аппаратуры - массовым переходом от электронных ламп к транзисторам и появлением микросхем. Указанные тенденции вызвали новые требования к керамическим конденсаторам, главнейшее из которых - существенное повышение их удельных характеристик. 1960-65 гг. ознаменовались разработкой серий материалов с высокой диэлектрической проницаемостью и появлением принципиально новых конструкций конденсаторов - монолитных и полупроводниковых.

Важным научно-техническим достижением этих лет явилось создание С.Ваку в Японии полупроводникового конденсатора с межзерновыми изолирующими слоями [6]; несколько позднее такие конденсаторы были разработаны в ФРГ и Голландии.

В области технологии были разработаны методы литья тонких керамических пленок и на их основе - комплексный технологический процесс производства монолитных конденсаторов с толщиной диэлектрика до 15 мкм. За указанный период в промышленности были разработаны и внедрены высокомеханизированные и автоматизированные процессы производства наиболее массовых дисковых, пластинчатых и трубчатых керамических конденсаторов.

Достижения материаловедения и технологии позволили разработать широкие серии керамических монолитных конденсаторов универсального применения и "чипов", серии высоковольтных и подстроечных конденсаторов для различных областей применения.

Упомянутые выше тенденции развития керамических конденсаторов сохранились и в 1980-90-х гг. Были разработаны монолитные конденсаторы с толщиной слоев диэлектрика 8-10 мкм, конденсаторы для техники СВЧ, высоковольтные монолитные конденсаторы.

Большое развитие получили работы по снижению материалоемкости керамических конденсаторов, в основном за счет сокращения применения для материалов их электродов драгоценных металлов. Разработаны техпроцессы меднения и никелирования наиболее массовых керамических конденсаторов плоской конструкции. Разработаны керамические материалы, позволяющие отказаться от платины и платиновых сплавов в конструкции монолитных конденсаторов и перейти на более дешевые серебряно-палладиевые электроды. Последнее возможно при снижении температуры спекания керамических материалов по крайней мере до 1150 ^{0}C.

Серьезным достижением в мировой технике явилось создание серии керамических низкоспекающихся материалов на основе свинецсодержащих соединений [7]. Однако это направление не получило развития в отечественной промышленности вследствие трудностей обеспечения условий охраны труда работников, занятых со свинецсодержащими материалами.

XXI век керамические конденсаторы встретили как один из главных видов пассивных компонентов радиоэлектронной аппаратуры, совокупный мировой выпуск которых превысил 400 млрд.шт. в год.

Основные направления их развития следующие. Для конденсаторов низкого напряжения приоритет конденсаторов монолитной конструкции, рост их удельной емкости, уменьшение размеров ниже 1 мм для чипов, преимущественное внимание конструкции чипа, допускающей поверхностный монтаж, разработка конденсаторов со сверхвысокой номинальной емкостью - до 1000 мкФ. В качестве примера прогресса монолитных конденсаторов интересно проследить динамику увеличения их удельной емкости (рис.1.1.).

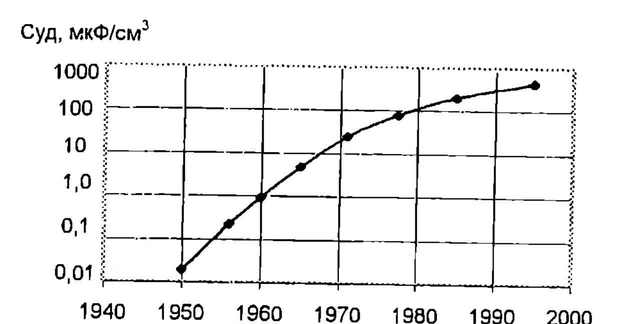


Рис.1.1. Изменение удельной емкости керамических конденсаторов по годам

Перспективны микроконденсаторы на основе тонких сегнетоэлектрических пленок, получаемые методами микроэлектроники [8].

Повышение характеристик монолитных конденсаторов, уменьшение их габаритов будет происходить за счет комплексного решения материаловедческих и технологических проблем, в частности, с расширением применения химических методов получения исходных соединений для керамики, с переходом к применению ультрадисперсных порошков керамических материалов.

На основе новых материалов будет проходить модернизация всех конструктивных типов конденсаторов и создание новых конструкций в соответствии с потребностями аппаратуры.

Совершенствование технико-экономических показателей производства конденсаторов будет проходить, главным образом, в направлении полного исключения благородных металлов при их изготовлении, включая и кардинальные решения по монолитным конденсаторам.

1.3. Классификация керамических конденсаторов

Керамические и родственные им по виду диэлектрика конденсаторы охватывают пять групп конденсаторов: конденсаторы постоянной емкости керамические на номинальное напряжение ниже 1600 В (К10), керамические на номинальное напряжение 1600 В и выше (К15), стеклянные (К21), стеклокерамические (К22) и подстроечные с твердым диэлектриком (КТ4).

Вся совокупность конденсаторов по назначению подразделяется на три типа.

Тип I - конденсаторы, предназначенные для использования в резонансных контурах или других цепях, где малые потери и высокая стабильность емкости имеют существенное значение.

Условно эти конденсаторы часто называют высокочастотными, хотя это и не совсем верно: конденсаторы могут применяться при любой частоте тока.

В пределах I типа классификационным признаком конденсаторов является их ТКЕ. Кодированное обозначение группы конденсаторов по ТКЕ включает в себя буквенный символ П (положительный ТКЕ) или М (отрицательный ТКЕ) и цифровое обозначение, выражающее номинальную величину ТКЕ в миллионных долях обратных градусов. Так, группа конденсаторов с ТКЕ=-1500×10^{-6} K^{-1} имеет обозначение М1500, а конденсаторов с ТКЕ=$+33\times10^{-6}K^{-1}$ - П33. Конденсаторы с номинальными значениями ТКЕ=0 кодируются символом МП0. Номинальные значения ТКЕ выбираются из рядов предпочтительных чисел типа Е; в каждой группе по ТКЕ оговорены допускаемые отклонения ТКЕ от номинального значения. Отечественной и международной спецификацией предусмотрены следующие группы по ТКЕ: М3300, М2200, М1500, М750, М470, М330, М220, М150, М75, М47, М33, МП0, П33, П100. Наиболее употребительны конденсаторы групп М1500, М750, М75, М47, МП0, П33.

Как правило, конденсаторы I типа имеют величину $tg\delta$ не более 0,0015, сопротивление изоляции (при емкости 0,022 мкФ и менее) - не менее 10000 МОм, постоянную времени (при емкости более 0,022 мкФ) $RC \geq 250$ МОм·мкФ.

Тип 2 - конденсаторы, предназначенные для использования в цепях фильтрации, блокировки и развязки или в других цепях, где малые потери и высокая стабильность емкости не имеют существеного значения.

В пределах 2 типа классификационным признаком конденсаторов является их температурная стабильность емкости ТСЕ. Ввиду того, что диэлектриком конденсаторов 2 типа являются сегнетоэлектрики, имеющие, как правило, немонотонную зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, понятие ТКЕ для этих конденсаторов не вводится. Под температурной стабильностью емкости ТСЕ понимается относительное изменение емкости конденсатора в рабочем интервале температур:

$$TCE = \frac{C_{20^{\circ}C} - C_{T}}{C_{20^{\circ}C}} \times 100\% = \frac{\Delta C}{C} \times 100\% \qquad (1.1)$$

Исторически сложилось несколько систем классификации конденсаторов 2 типа по ТСЕ.

Согласно отечественной системе группа конденсаторов по ТСЕ определяется по формуле (1.1), при этом величина $\Delta C/C$ должна быть не более допустимой. Группа кодируется буквой Н и цифрой, обозначающей допустимый процент относительного изменения емкости. При этом интервал рабочих температур задается особо. Например, конденсатор с допустимым изменением $\Delta C/C$ в интервале рабочих температур (-60...+85) ^{0}С не более ±30% относится к группе ТСЕ - Н30 в этом интервале температур.

В более широком интервале температур, например, (-60...+125) ^{0}С данный конденсатор может не удовлетворять этой группе, а иметь ТСЕ по группе Н50. Приняты следующие группы ТСЕ конденсаторов 2 типа - Н90, Н70, Н50, Н30, Н20.

В мировой практике широко распространена классификационная система США, по которой температурная стабильность емкости конденсаторов жестко привязана к интервалу рабочих температур. Группа по ТСЕ кодируется тремя символами: первым, буквенным, обозначающим нижнюю границу интервала рабочих температур, вторым, цифровым, обозначающим верхнюю границу интервала рабочих температур, и третьим, буквенным, обозначающим допустимое изменение емкости в интервале рабочих температур. Значения символов выбираются по табл.1.1.

Например, группа по ТСЕ конденсатора с относительным изменением емкости не более ±15% в интервале температур (-55...+125) ^{0}С обозначается X7R.

Наиболее совершенная система классификации керамических конденсаторов 2 типа по температурной стабильности емкости принята Международной Электротехнической Комиссией (МЭК).

В этой классификации группа конденсатора по ТСЕ также жестко увязана с интервалом рабочих температур, но, кроме того, учитывается и свойственная конденсаторам 2 типа зависимость их емкости от напряженности поля в диэлектрике-сегнетоэлектрике (табл.1.2).

Таблица 1.1

Классификация конденсаторов 2 типа по системе США

Классификационный символ	Обозначение символа и значение величин							
1 - й буквенный	Обозначение	X		Y		Z		
	Нижняя рабочая температура, ^{0}C	-55		-30		+10		
2 - й цифровой	Обозначение	2	4	5	6	7		
	Верхняя рабочая температура, ^{0}C	+45	+65	+85	+105	+125		
3 - й буквенный	Обозначение	F	P	R	S	T	U	V
	Допустимое изменение емкости, не более, %	±7,5	±10	±15	±22	+22 -33	+22 -56	+22 -82

Таблица 1.2

Классификация конденсаторов 2 типа по температурной стабильности емкости согласно МЭК

Обозначение подкласса конденсаторов	Относительное изменение емкости в интервале температур, %, не более		Категория температур, °С				
	Без напряжения	Под номинальным напряжением постоянного тока	-55/+125	-55/+85	-40/+85	-25/+85	-10/+85
			1	2	3	4	5
2B	±10	+10/-15	-	+	+	+	-
2C	±20	+20/-30	+	+	+	-	-
2D	+20/-30	+20/-40	-	-	-	+	-
2E	+22/-56	+22/-70	-	+	+	+	+
2F	+30/-80	+30/-90	-	+	+	+	+
2R	±15	+15/-40	+	-	-	-	-
2X	±15	+15/-25	+	-	-	-	-

Примечание: знаком "+" указаны предпочтительные группы по ТСЕ.

Например, конденсатор с относительным изменением емкости в нтервале температур (-55...+85) ^{0}C не более ±20% без приложения лектрического поля и не более +20/-30% под номинальным напряжением остоянного тока относится к группе ТСЕ - 2С2.

Как правило, конденсаторы 2 типа имеют значение tgδ не более 0,035, опротивления изоляции - не менее 4000 МОм при емкости 0,022 мкФ и енее, постоянную времени (при емкости более 0,022 мкФ) RC≥100 ИОм·мкФ.

Тип 3 - конденсаторы на основе полупроводниковой керамики,

предназначенные для работы в тех же цепях, что и конденсаторы 2 типа, но имеющие несколько меньшее значение сопротивления изоляции и большее значение тангенса угла диэлектрических потерь, что ограничивает область их применения низкими частотами. Классификация конденсаторов 3 типа по ТСЕ та же, что и 2 типа.

Для конденсаторов 3 типа трудно установить общие ограничения по $tg\delta$ и сопротивлению изоляции (постоянной времени). В зависимости от конкретного вида конденсаторов их $tg\delta$ может принимать значения от 0,035 до 0,1; сопротивление изоляции (постоянная времени) - от 10^6 до 10^9 Ом (от 0,025 до 25 МОм·мкф).

По степени защиты от внешних воздействий керамические конденсаторы подразделяются на незащищенные и защищенные - неизолированные и изолированные.

Незащищенные конденсаторы не имеют защитных покрытий. Они предназначены для работы в узлах и блоках аппаратуры, защищенных от внешних воздействий, прежде всего от влаги. Как правило, это конденсаторы-чипы, не имеющие проволочных выводов.

Защищенные неизолированные конденсаторы, как правило, покрыты влагозащитными органическими эмалями. Толщина покрытия составляет доли миллиметра, поэтому такие конденсаторы не допускают касания корпусом шасси или других токоведущих частей аппаратуры.

Изолированные конденсаторы покрыты толстыми (порядка 1 мм) слоями влагозащитного компаунда, которые обеспечивают наилучшую степень влагозащиты. Изолированные конденсаторы допускают применение в самых жестких климатических условиях, в том числе в тропическом климате. Массивный слой компаунда обеспечивает надежную изоляцию конденсатора при касании корпусом шасси или других токоведущих частей аппаратуры.

Классификация керамических конденсаторов по базовым конструкциям указана на рис.1.2. По характеру изменения емкости они подразделяются на конденсаторы постоянной емкости и переменной емкости, которые, в свою очередь, делятся на конденсаторы собственно переменной емкости (переменные) и подстроечные.

Переменные конденсаторы - это конденсаторы, емкость которых может изменяться в процессе работы радиоэлектронной аппаратуры; емкость подстроечных конденсаторов может изменяться при настройке, наладке аппаратуры, а в процессе работы аппаратуры она неизменна. Керамические переменные конденсаторы почти не применяются. Подстроечные же конденсаторы с керамическим диэлектриком широко распространены. По конструкции они подразделяются на две большие группы - плоские и цилиндрические.

Конденсаторы постоянной емкости, составляющие подавляющее большинство массива керамических конденсаторов, подразделяются на конденсаторы низкого напряжения (номинальное напряжение ниже 1600 В) и высоковольтные (номинальное напряжение 1600 В и выше). Конденсаторы низкого напряжения разделяются на однослойные, среди которых отличают конструктивные варианты пластинчатых, дисковых и трубчатых конденсаторов, и многослойные - секционные и монолитные. Секционные конденсаторы в настоящее время являются устаревшими и применяются мало. В группе конденсаторов низкого напряжения следует выделить специальные конденсаторы - проходные, опорные и фильтры, конструкция которых может быть как однослойной, так и многослойной (монолитной).

Конденсаторы высоковольтные делятся на высокочастотные и низкочастотные. Такой принцип разделения определяется не только их

назначением, но и существенными конструктивными отличиями. Для высокочастотных конденсаторов различают однослойные конструкции - плоскую, трубчатую и горшковую, - и многослойную монолитную. Низкочастотные конденсаторы подразделяются на однослойные и монолитные.

В мировом производстве керамических конденсаторов основная доля (около 90%) приходится на конденсаторы постоянной емкости низкого напряжения, среди которых более всего применяются однослойные дисковые и пластинчатые конденсаторы и многослойные монолитные. По 3-4% общего выпуска занимают высоковольтные конденсаторы постоянной емкости и подстроечные конденсаторы. Не очень велик по объему, но устойчив выпуск специальных конденсаторов, главным образом проходных, и проходных фильтров нижних частот.

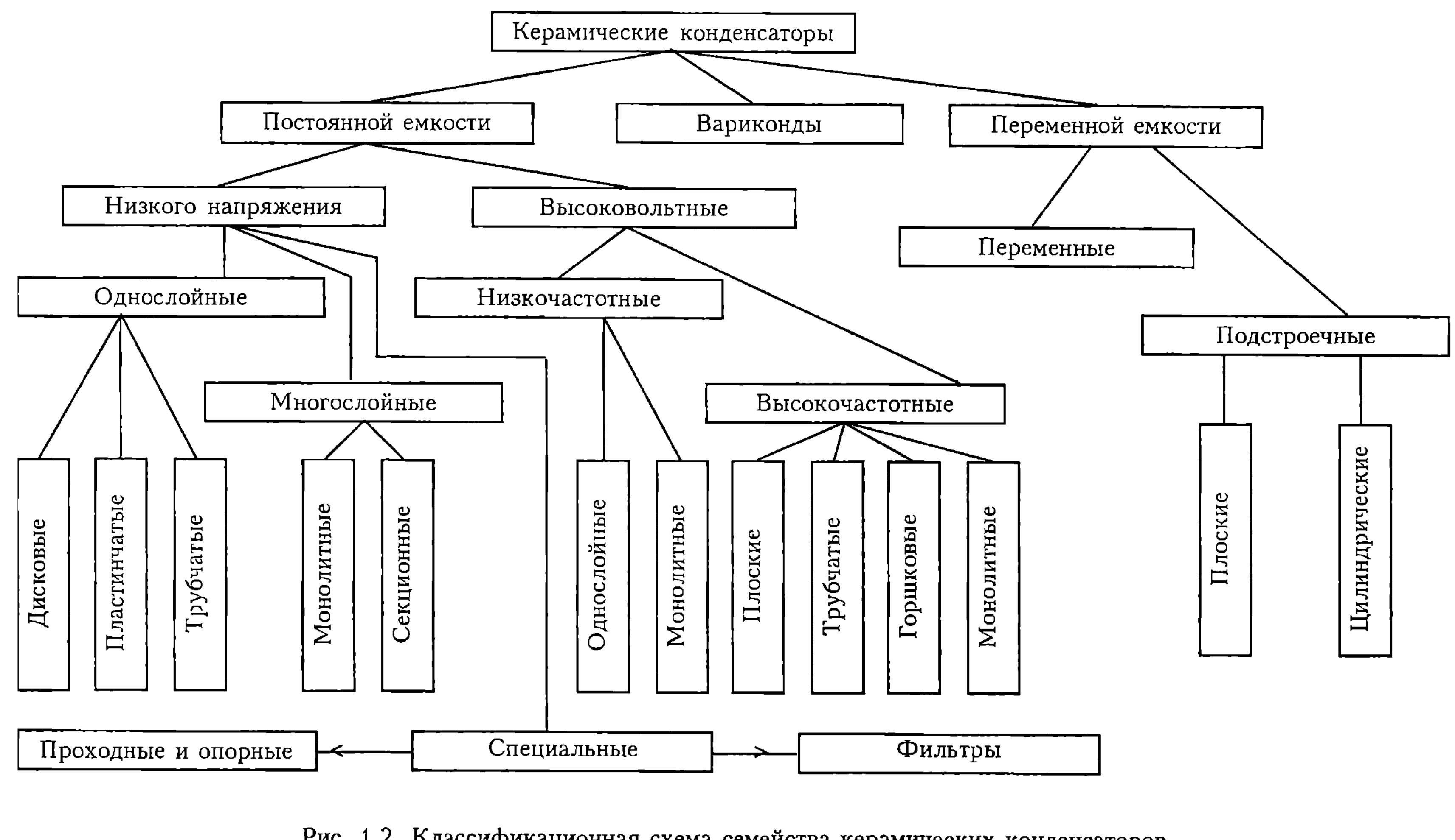


Рис. 1.2. Классификационная схема семейства керамических конденсаторов

2. ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ФИЗИКО-ХИМИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРОВ

2.1. Свойства сегнетоэлектрических материалов

2.1.1. Электрические характеристики сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектриками называют кристаллы, у которых в определенном интервале температур и давлений в отсутствие внешнего электрического поля существует самопроизвольная (спонтанная) электрическая поляризация, направление которой может быть изменено электрическим полем или механическим напряжением [9].

Сегнетоэлектрики составляют основу конденсаторной керамики 2 и 3 типа. Их значение в физике всех керамических диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью чрезвычайно велико. Многие понятия современной физики твердого тела изучены на примере сегнетоэлектриков, например, фазовые переходы, динамика кристаллической решетки при ангармоничности колебаний ионов, нелинейные эффекты и другие. Поэтому ознакомление с некоторыми особенностями сегнетоэлектрических веществ поможет понять не только физические явления в керамике для конденсаторов 2 и 3 типа, но и ряд вопросов физики диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, не являющихся сегнетоэлектриками и составляющих основу керамики для конденсаторов 1 типа.

Рассмотрим основные свойства сегнетоэлектриков на примере титаната бария $BaTiO_3$, являющегося во многом типичным представителем этого класса веществ. Важно также, что титанат бария - основной компонент многих керамических материалов для конденсаторов. В этой связи мы приведем некоторые основные данные для керамики $BaTiO_3$.

На рис.2.1 показана зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла титаната бария от температуры; там же представлены температурные зависимости спонтанной поляризации P_s кристалла и параметров элементарной ячейки; зависимость ε и $tg\delta$ керамики $BaTiO_3$ от температуры показана на рис.2.2. При температурах выше 120°С $BaTiO_3$ является кубическим кристаллом, имеющим структуру типа перовскита. Элементарная ячейка кубического титаната бария (при температурах выше 120°С) изображена на рис.2.3. При 120°С $BaTiO_3$ претерпевает фазовый переход 1 рода, при котором его кубическая структура переходит в тетрагональную, а по тетрагональной оси "с" устанавливается спонтанная поляризация. Тетрагональное искажение элементарной ячейки достаточно велико: c/a = 1,01 (рис.2.3).

Температура, при которой устанавливается (или исчезает при нагревании кристалла) спонтанная поляризация, называется температурой точки Кюри T_C. Область температур выше T_C носит название параэлектрической области, а область температур $T<T_C$ - сегнетоэлектрической области. Величина спонтанной поляризации $BaTiO_3$ при комнатной температуре составляет ~26 мкКл/см². При температурах около 5°С и -90°С наблюдаются фазовые переходы из тетрагональной соответственно в модификации ромбической и ромбоэдрической сингонии. Эти переходы не связаны с возникновением или исчезновением спонтанной поляризации, а связаны с изменением ее величины и направления: по плоской диагонали элементарной ячейки и по пространственной диагонали куба.

Вблизи фазовых переходов наблюдаются максимумы диэлектрических потерь.

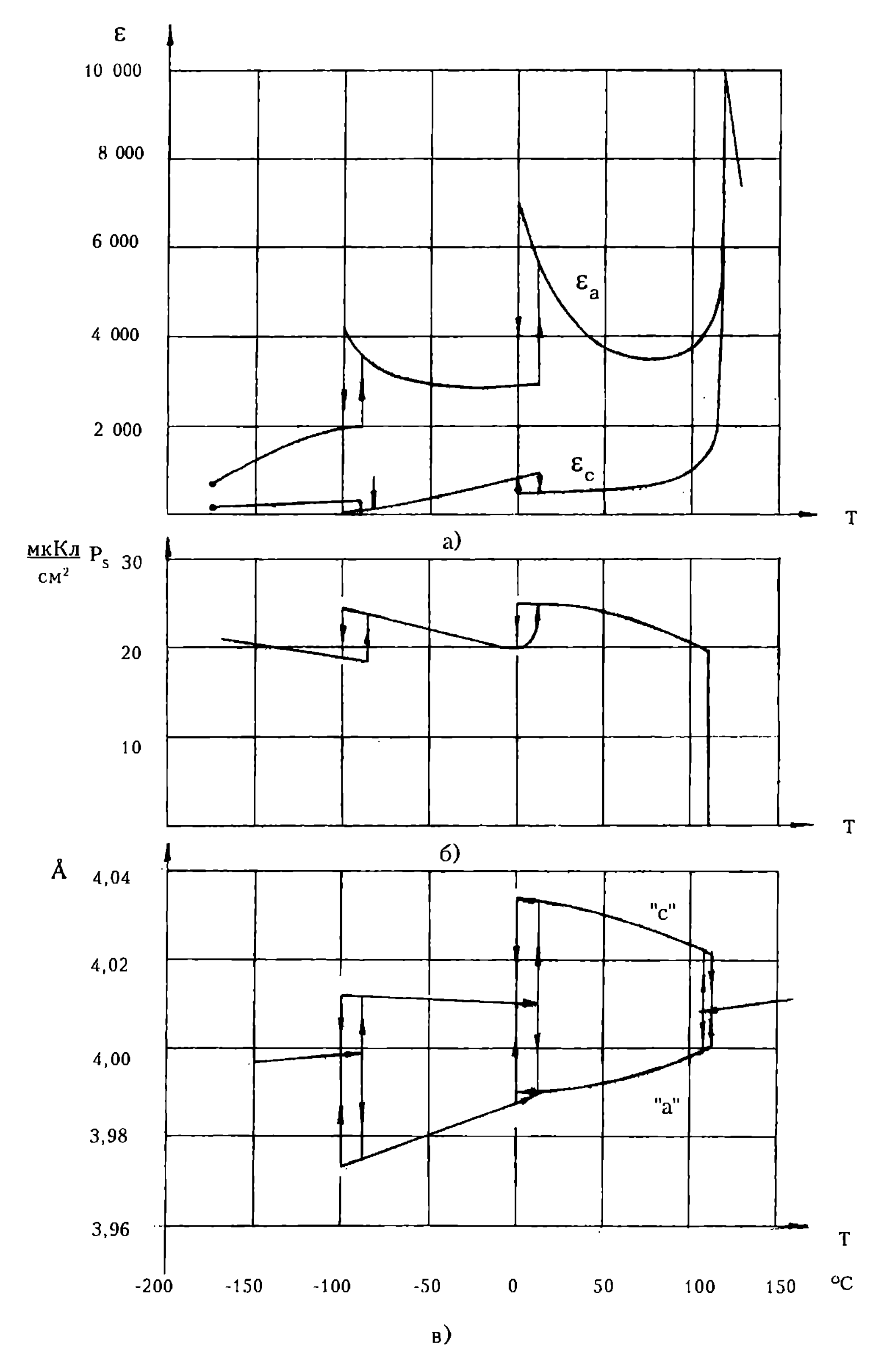


Рис. 2.1 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а), спонтанной поляризации (б) и параметров решетки (в) монокристалла титаната бария

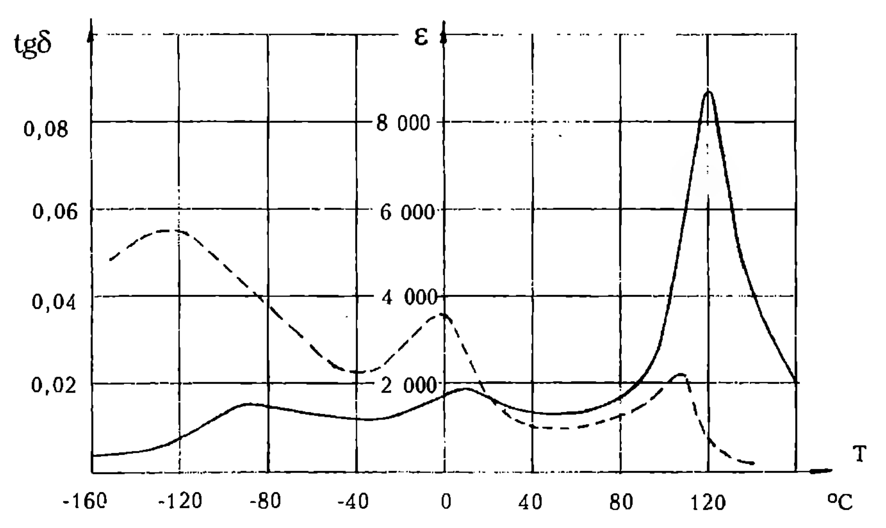


Рис. 2.2 **Температурная зависимость диэлектричвской проницаемости (сплошная криаая) и tgδ (пунктирная кривая) керамического образца титаната бария в слабых полях**

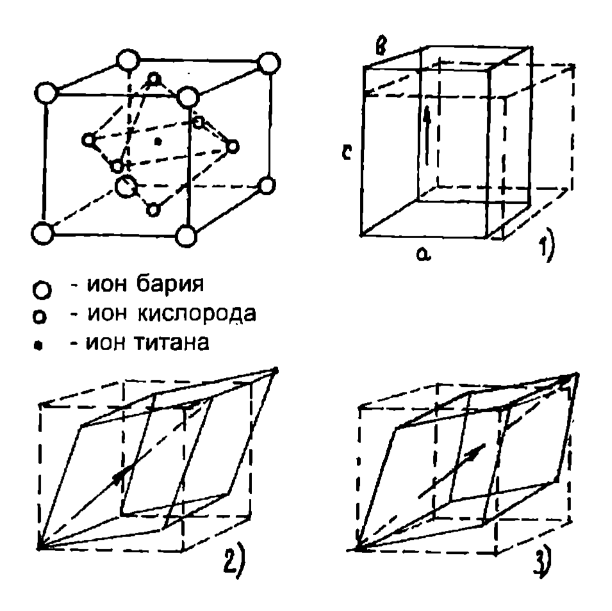


Рис. 2.3 **Элементарная ячейка титаната бария и ве деформации при фазовых переходах а тетрагональную (1), ромбическую (2) и ромбоэдрическую (3) фазы**

В параэлектрической области температурная зависимость диэлектрической проницаемости удовлетворяет закону Кюри-Вейсса

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C_W}{T - T_c}, \qquad (2.1)$$

где ε_0 - компонента диэлектрической проницаемости, мало зависящая от температуры, C_W - постоянная, называемая постоянной Кюри-Вейсса. Обычно $\varepsilon \gg \varepsilon_0$, поэтому с хорошим приближением можно считать

$$\varepsilon = \frac{C_W}{T - T_c} \qquad (2.2)$$

Последняя зависимость наглядно отображается графически, в виде линейной характеристики $1/\varepsilon(T)$ (рис.2.4). Отрезок, отсекаемый прямой линией на

оси абсцисс, показывает в соответствующем масштабе температуру точки Кюри T_c .

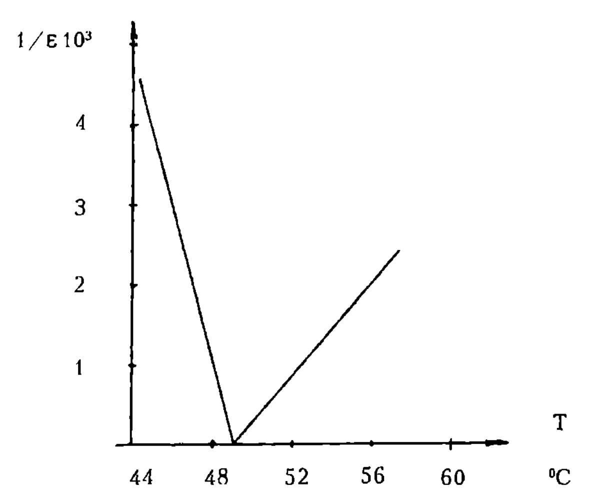


Рис. 2.4 Закон Кюри - Вейсса для сегнетоэлектрика триглицинсульфата

Показанная на рис.2.3 деформация элементарной ячейки, вызванная фазовым переходом в состояние, обладающее спонтанной поляризацией, называется спонтанной деформацией или спонтанной электрострикцией. Величина спонтанной деформации определяется квадратом спонтанной поляризации. Так, для тетрагональной модификации титаната бария спонтанная деформация вдоль осей z, x (или y) определяется выражениями [10]

$$u_{zz} = \nu_{33} P_{sz}^2 \qquad (2.3)$$

$$u_{xx} = u_{yy} = \nu_{31} P_{sz}^2 \qquad (2.4)$$

Коэффициенты пропорциональности ν_{ik} между P_s^2 и u носят название коэффициентов электрострикции.

В сегнетоэлектрической области температур кристалл сегнетоэлектрика, как правило, разбит на домены - области, в которых спонтанная поляризация имеет одно направление (рис.2.5). Разбиение кристалла на домены происходит таким образом, чтобы суммарная спонтанная поляризация кристалла $P_{s\Sigma}$ была равна нулю. Причина разбиения кристалла на домены заключается в том, что такая структура кристалла является энергетически выгодной, т.к. вокруг однодоменного кристалла возникает деполяризующее электрическое поле, обладающее определенной энергией, а при $P_{s\Sigma}=0$ такое электрическое поле почти полностью исчезает. Однако, разбиение кристалла на домены не может быть беспредельным. Граничные слои между доменами, или доменные стенки, обладают определенной поверхностной энергией, следовательно, при уменьшении размеров доменов увеличивается их общая поверхность, и их суммарная поверхностная энергия возрастает. Теория показывает, что электрическая энергия кристалла в собственном деполяризующем поле в сумме с энергией доменных стенок, приходящаяся на единицу площади кристалла, определяется выражением

$$W = \frac{3{,}4 w P_s^2}{1+\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z}} + \frac{\gamma_w d}{w}, \qquad (2.5)$$

где w - ширина домена, d - толщина пластинки кристалла (рис.2.5а), γ_W-энергия единицы площади доменной стенки, ε_x и ε_z - диэлектрическая проницаемость по осям x и z соответственно [10].

Видно, что минимум электростатической энергии кристалла достигается при определенном размере домена.

Реально и в монокристалле, и в керамике титаната бария в тетрагональной модификации размеры доменов (ширина) составляют доли микрометра или единицы микрометров. Наблюдать домены можно в оптическом или электронном микроскопе.

Исследование доменов в оптическом микроскопе проводят в поляризованном свете, определяя положение их оптической оси по погасанию отдельных участков кристалла в скрещенных поляризаторах (для прозрачного кристалла). Исследовать доменную структуру непрозрачных кристаллов, в том числе и отдельных кристаллов - зерен керамики, можно, подвергая полированную поверхность микрошлифа травлению. При этом стороны доменов, соответствующие различным направлениям спонтанной поляризации, травятся с различной скоростью, и гладкая поверхность шлифа становится ступенчатой (рис.2.5,д,е), что хорошо видно под оптическим микроскопом.

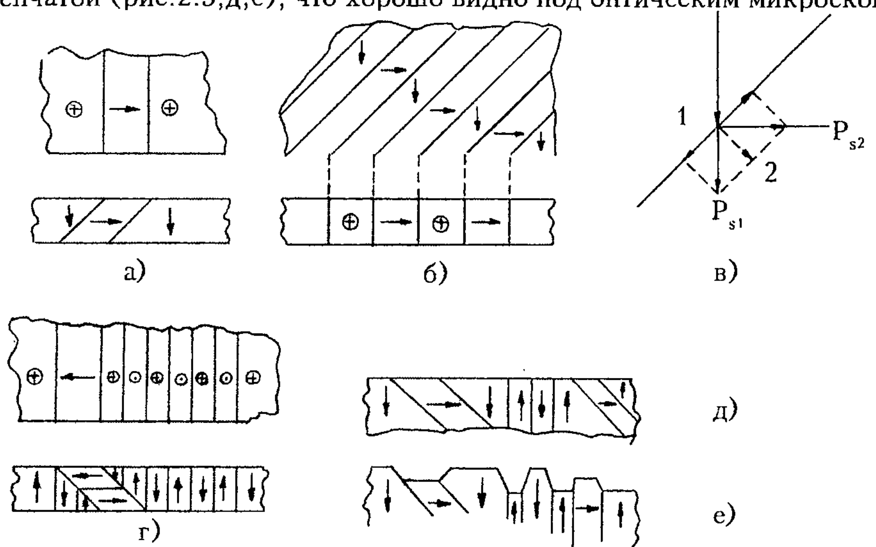


Рис. 2.5 Схематическое изображение расположения доменов в монокристалле титаната бария в тетрагональной фазе: а) 90 - градусные границы между "а" и "с" - доменами; б) 90 - градусные границы между "а" - доменами; в) разложение вектора P_s на составляющие на 90 - градусной границе; г) 180 - градусные границы между "а" - доменами и между "с" - доменами; д) рельеф поверхности кристалла до травления; е) рельеф поверхности кристалла после травления

Микрорельеф такой поверхности может быть исследован и в электронном микроскопе. Для титаната бария принято травление в горячей ортофосфорной кислоте. Доменная структура титаната бария приведена на фото, рис.2.6.





Рис. 2.6 Фотография доменной структуры керамики на основе титаната бария

Конфигурация доменной структуры тетрагонального титаната бария имеет следующие черты. Домены с направлением спонтанной поляризации, перпендикулярным поверхности кристалла, называются "с"-доменами, домены с направлением P_s, параллельным поверхности кристалла, -"а"-доменами. В соседних доменах направления P_s могут быть расположены относительно друг друга антипараллельно (180-градусные домены) или под углом 90^o (90-градусные домены). В соседних 90-градусных доменах спонтанная поляризация направлена по правилу "голова к хвосту", рис.2.5б,в, т.к. такое направление P_s обеспечивает сохранение непрерывности нормальной составляющей P_s при переходе из домена в домен, т.е. отсутствие заряда на доменной границе. Схема возможного расположения доменов в тетрагональном $BaTiO_3$ приведена на рис.2.5г (согласно [11]).

Электрическое поле, приложенное к сегнетоэлектрическому кристаллу, вызывает переориентацию спонтанной поляризации однодоменного кристалла и отдельных доменов в направлении электрического поля, или в наиболее близком к нему направлении. Переориентация P_s (переориентация доменов) происходит следующим образом (рис.2.7). На границе домена с направлением P_s, противоположном направлению поля, образуются зародыши доменов с векторами P_s, совпадающими с направлением поля. Эти зародыши в виде клиньев прорастают через домен до его противоположной стенки. Затем боковые стороны клиньев распространяются вширь, занимая весь домен. При изменении направления электрического поля происходит переориентация P_s доменов в противоположном направлении.

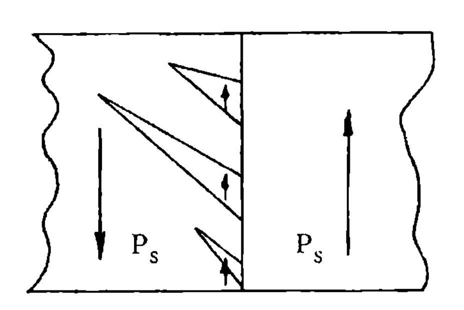


Рис. 2.7 Схема переориентации домена в титанате бария в электрическом поле

Скорость роста доменов увеличивается с возрастанием напряженности электрического поля по формуле: $V=V_\infty e^{-\delta/E}$, где V_∞- скорость при $E \to \infty$, δ- постоянная величина, имеющая смысл поля активации.

С учетом реальных размеров доменов в $BaTiO_3$ при напряженности поля в несколько кВ/см время переполяризации составляет доли микросекунды, т.е. максимальная частота переполяризации равна нескольким МГц. При большей частоте переменного поля или в слабых полях клинья не успевают дорасти до противоположной стенки домена, и его переполяризация происходит не полностью. Такой процесс неполной переориентации домена в переменном поле можно представить как осцилляцию доменной стенки вблизи ее некоторого равновесного положения.

Спонтанная поляризация и доменная структура сегнетоэлектрических кристаллов и керамики приводят к важным следствиям - особым электрическим свойствам этих веществ. К особым электрическим свойствам сегнетоэлектриков относят: диэлектрический гистерезис, зависимость диэлектрической проницаемости и $tg\delta$ от напряженности электрического поля, временное старение, пьезоэлектрический эффект и некоторые другие свойства.

Диэлектрический гистерезис есть нелинейная и неоднозначная зависимость поляризации кристалла от напряженности электрического поля, графически выражаемая в виде так называемой петли гистерезиса (рис.2.8).

Приложение электрического поля к образцу многодоменного сегнетоэлектрика вызывает вначале рост его поляризации по закону, близкому к линейному (участок OA), т.к. слабые электрические поля не приводят к росту зародышей доменов с направлением P_S, совпадающих с направлением поля. Этот факт позволяет сделать существенное заключение: в слабых электрических полях сегнетоэлектрический конденсатор является линейным элементом электрической цепи.

При дальнейшем увеличении напряженности поля начинаются процессы прорастания зародышей доменов и переориентации доменов, приводящие к интенсивному росту поляризации (участок AB). При достижении определенной величины напряженности поля все домены оказываются ориентированными в направлении поля (точка B), и дальнейший рост поляризации проходит по линейному закону, за счет электронной и ионной составляющих поляризации (участок BC). Уменьшение напряженности электрического поля до нуля (участок CD) не приводит к переориентации доменов, т.к. направление поля сохраняется. Поэтому при E=0 $P=P_{ост}\neq 0$. Поляризация $P_{ост}$ при E=0 носит название остаточной поляризации. Отрезок OE', полученный при пересечении оси ординат продолжением прямой линии BC, дает значение спонтанной поляризации P_S. Обратная переориентация доменов начинается только при E<0, что приводит к уменьшению поляризации до нуля (участок DF). Напряженность электрического поля, при которой P=0, носит название коэрцитивного поля. Дальнейшее увеличение E вызывает полную переориентацию доменов (участок насыщения EJ). При завершении периода изменения электрического поля завершается и гистерезисный цикл (участок JHKC).

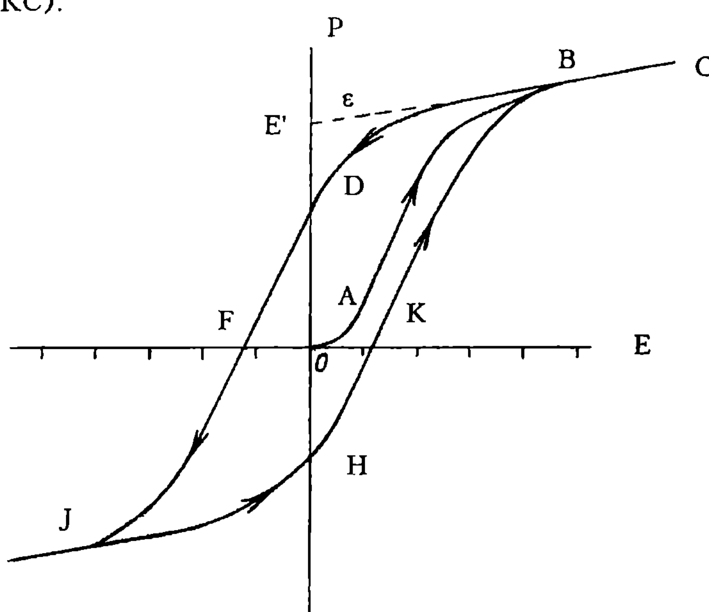


Рис. 2.8 Петля диэлектрического гистерезиса сегнетоэлектрика

В соответствующем масштабе площадь петли гистерезиса пропорциональна мощности диэлектрических потерь.

Зависимость диэлектрической проницаемости и tgδ от напряженности

переменного электрического поля $E_{\sim}$ (рис.2.9) является отражением процессов переориентации доменов и осцилляции доменных границ, изложенных выше.

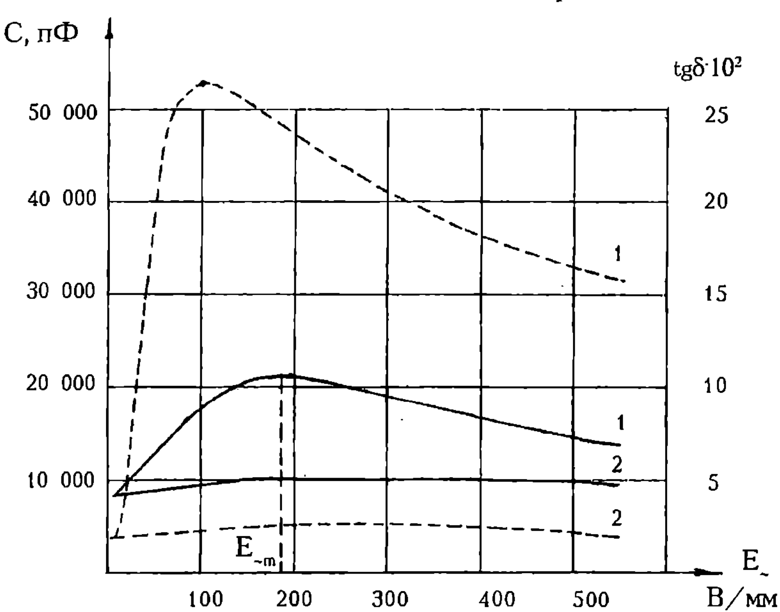


Рис. 2.9 **Зависимость емкости (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) сегнетокерамического конденсатора из керамики на основе $Ba(Ti,Zr)O_3$ от напряженности переменного электрического поля f=1000 Гц.1 - 1: при T<Tc; 2 - 2: при T>Tc**

В сегнетоэлектрической области даже в слабом электрическом поле возможно изменение поляризации кристаллов за счет переориентации спонтанной поляризации. Эту составляющую поляризации обычно называют ориентационной, в отличие от индуцированной, обусловленной электронным и ионным смещением. Поэтому суммарная поляризация сегнетоэлектрика будет

$$P = P_{и} + P_{ор} , \qquad (2.6)$$

а учитывая $\varepsilon >> 1$,

$$\varepsilon = \varepsilon_{и} + \varepsilon_{ор} . \qquad (2.7)$$

Максимумы в зависимости $\varepsilon(E_{\sim})$, $tg\delta\ (E_{\sim})$ вызваны тем, что при некоторой величине $E_{\sim}$ прекращается рост $P_{ор}$ и $\varepsilon_{ор}$, т.е. при этой напряженности поля завершаются все процессы переориентации P_S.

Из теории поляризации известно, что диэлектрическая проницаемость определяется как

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} . \qquad (2.8)$$

Считая $\varepsilon >> 1$ и $P = P_{и} + P_{ор}$, можно полагать

$$\varepsilon = \frac{P_{и}}{\varepsilon_0 E} + \frac{P_{ор}}{\varepsilon_0 E} = \frac{P_{и}}{\varepsilon_0 E} + \frac{P_S V'(E)}{\varepsilon_0 E} , \qquad (2.8а)$$

где V' - относительный объем, в котором происходит переориентация P_S. В том случае, когда переориентируются все домены, V' = 1, и поэтому при $E_{\sim} > E_{\sim m}$ $\varepsilon(E)$ уменьшается. (Первый член выражения (2.8а) от напряженности поля не зависит, т.к. $P_{и} \sim E$).

Что касается диэлектрических потерь, то следует учесть, что вследствие

высокой нелинейности сегнетокерамики в сильных полях форма кривой тока через сегнетоэлектрический конденсатор отличается от синусоидальной, поэтому, строго говоря, для последнего понятия tgδ вводить нельзя. Можно ввести понятие $tg\delta_{эфф.}$ как коэффициента, выражающего соотношение между активной мощностью потерь и реактивной мощностью конденсатора с сегнетоэлектриком [12]:

$$tg\delta_{эфф.} = \frac{S_п(E)}{E^2 \varepsilon\varepsilon_0}, \qquad (2.9)$$

где $S_п$ - площадь петли гистерезиса в масштабе. При $E_{\sim} > E_{\sim m}$, когда $S_п(E)$ перестает возрастать, $tg\delta_{эфф.}$ падает.

Зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной в слабых электрических полях, от напряженности постоянного электрического поля (реверсивной диэлектрической проницаемости), а также зависимость $tg\delta(E_{=})$ определяется следующими факторами.

1. Нелинейностью поляризации в сильных полях, определяемой для параэлектрической области разложением поляризации по степеням E

$$P = aE + cE^3 + \ldots \qquad (2.10)$$

(для центросимметричных кристаллов, к которым относится $BaTiO_3$ в кубической фазе) и для сегнетоэлектрической области

$$P = P + aE + bE^2 + cE^3 + \ldots \qquad (2.11)$$

Теория показывает, что для титаната бария, у которого имеет место фазовый переход 1 рода, в параэлектрической области P, а следовательно, и ε, будет расти с увеличением напряженности поля, а в сегнетоэлектрической области - падать [10].

2. Ориентацией P_S в направлении приложенного постоянного поля, что приводит к преимущественному расположению полярных осей доменов (ось "с", рис.2.1) в направлении поля. При этом результирующий эффект изменения ε зависит от соотношения величин диэлектрической проницаемости в направлении полярной оси и перпендикулярном ему. Так, для сегнетоэлектриков со структурой перовскита в тетрагональной фазе $\varepsilon_a = \varepsilon_b > \varepsilon_c$ (рис.2.1), и у этих материалов ε будет падать с ростом $E_{=}$.

3. Уменьшением ориентационной поляризации с ростом постоянного поля вследствие затруднения осцилляции доменных стенок, "зажатых" сильным полем. Этот эффект приводит к уменьшению ε с ростом постоянного поля, а также и к уменьшению tgδ.

Из сказанного ясно, что зависимость $\varepsilon(E_{=})$ может быть различна для разных материалов, хотя, как правило, она падающая. На рис.2.10 показаны соответствующие зависимости для некоторых материалов.

Старение сегнетоэлектрических материалов, заключающееся в медленном уменьшении ε и tgδ с течением времени при температурах ниже температуры точки Кюри, имеет своей причиной медленный процесс установления термодинамически стабильной конфигурации доменов, границы между которыми располагаются с учетом реальной структуры кристаллов (точечных дефектов, дислокаций и т.д.). Доменные границы, имеющие в равновесном состоянии минимальную энергию, менее "податливы" к воздействиям электрического поля, что и приводит к уменьшению ε и tgδ. Прогрев образца сегнетоэлектрика при температуре выше его точки Кюри возвращает образец в исходное состояние, "омолаживая" его.

Уменьшение ε со временем происходит по логарифмическому закону:

$$\varepsilon_{\tau} = \varepsilon_{н} (1 - в\, \ell n \tau), \qquad (2.12)$$

где ε_{τ} - значение ε в момент времени τ, $\varepsilon_{н}$ - начальная диэлектрическая проницаемость, $в$ - коэффициент, имеющий смысл скорости старения. Этот закон справедлив при не очень малых и не очень больших временах (от часов до нескольких лет).

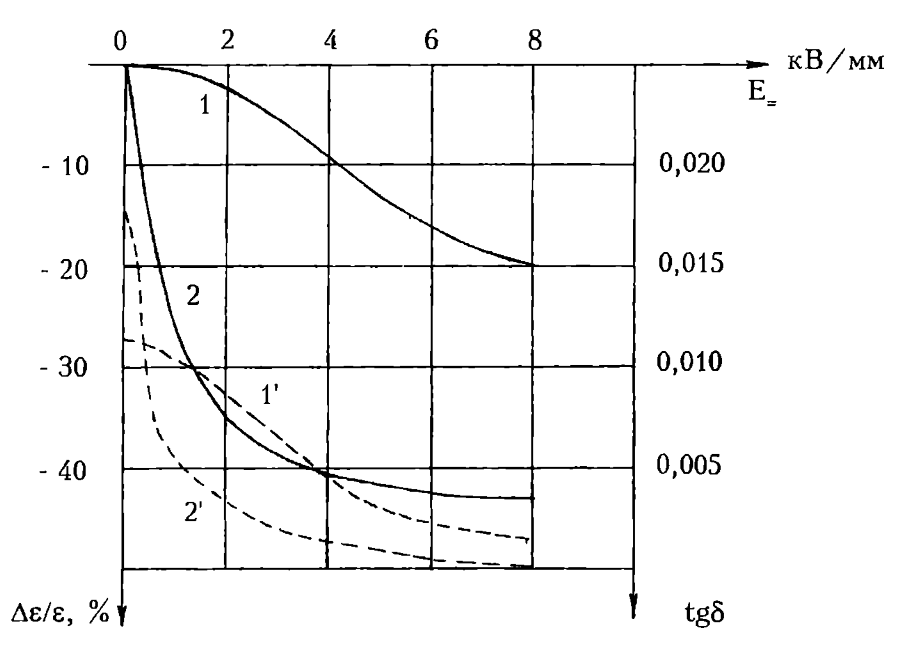


Рис. 2.10 Зависимость изменения диэлектрической проницаемости (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) от напряженнности смещающего постоянного электрического поля в слабом переменном поле E ≤ 0,3 В/мм для керамики на основе твердых растворов $BaTiO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ (1 - 1') и $BaTiO_3$ - $CaSnO_3$(2 - 2')

При больших временах уменьшение ε и tgδ практически прекращается вследствие "омолаживающего" влияния колебаний температуры окружающей среды.

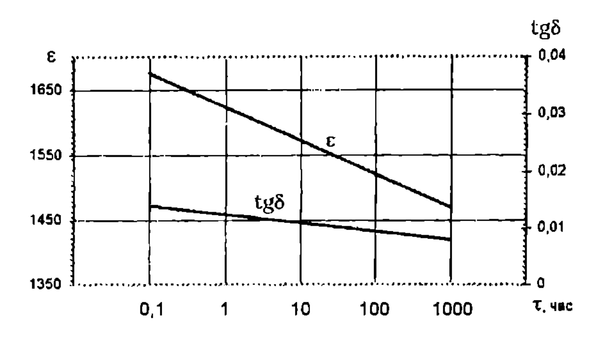


Рис. 2.11 Зависимость диэлектрической проницаемости и tgδ керамики $BaTiO_3$ от времени

Временная зависимость ε и tgδ для сегнетоэлектрического материала при $T<T_C$ приведена на рис.2.11. Участок наиболее интенсивного старения составляет 5-7 суток.

Пьезоэлектрический эффект свойственен всем сегнетоэлектрикам, независимо от того, являются ли они пьезоэлектриками в параэлектрической фазе. На рис.2.12 приведена схема возникновения пьезоэффекта в кристалле, имеющем спонтанный электрический момент в каждой элементарной ячейке. При воздействии на кристалл механического напряжения центр одного из зарядов (например, положительного) смещается от равновесного положения на некую величину $\Delta \ell_i$, что приводит к образованию добавочного электрического момента $\Delta m_i = \Delta \ell_i q_i$, где q_i - заряд иона.

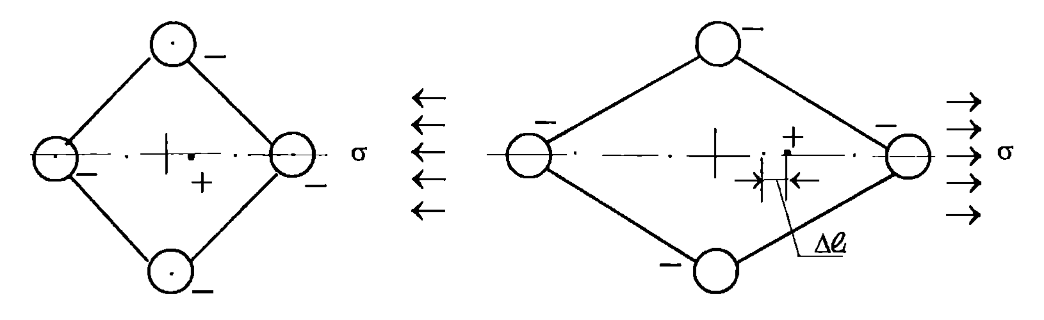


Рис.2.12 Схема возникноаения прямого пьезоэффекта в сегнетоэлектриках

Учитывая, что по закону Гука $\frac{\Delta\ell_i}{\ell} = \frac{\sigma}{Y}$, где σ - механическое напряжение, а Y - модуль Юнга, легко видеть, что

$$\Delta m_i = \frac{\sigma \ell q_i}{Y}, \qquad (2.13)$$

т.е. индуцированный механическим напряжением электрический момент пропорционален величине напряжения, что и свидетельствует о линейном характере явления - прямого пьезоэффекта.

Обратный пьезоэффект заключается, как известно, в деформации пьезокристалла под действием электрического поля, линейной по отношению к напряженности поля. Обратный пьезоэффект сегнетоэлектриков может быть понят, если представить в выражении для электрострикции $\mathcal{U}=\nu P^2$ поляризацию как сумму $P=P_s+P_и$, где $P_и=n\alpha E$ - поляризация, индуцированная электрическим полем (например, за счет упругих составляющих - электронной и ионной). В этом случае

$$\mathcal{U}=\nu(P_s+P_и)^2=\nu(P_s^2+2P_sP_и+P_и^2). \qquad (2.14)$$

Учитывая $P_и \ll P_s$ и рассматривая член, зависящий от напряженности поля, имеем

$$\mathcal{U}(E)=2\nu P_s n\alpha E, \qquad (2.15)$$

т.е. деформация прямо пропорциональна напряженности поля, что свидетельствует о линейном характере явления - обратного пьезоэффекта. Следовательно, последний может рассматриваться как линеаризованная электрострикция.

Общие уравнения прямого и обратного пьезоэффекта (приведенные в матричной форме[14]):

$$P_i=d_{ik}\,\sigma_k \qquad (2.16)$$

$$X_i=d_{ik}\,E_k, \qquad (2.17)$$

где σ_k - компонента механического напряжения, X_i - компонента упругой деформации, d_{ik} - пьезоэлектрический модуль (пьезомодуль).

Говоря о пьезоэлектрических свойствах керамических сегнетоэлектриков, следует помнить, что для образца керамики, имеющего хаотическое (сферически симметричное) расположение полярных осей доменов, суммарная спонтанная поляризация $P_\Sigma=0$, и поэтому пьезоэффект у такого образца отсутствует.

Для придания керамическому образцу пьезоэффекта необходимо создать в нем текстуру доменов с одним преимущественным направлением спонтанной поляризации. Такая полярная текстура создается при выдержке керамического образца в сильном постоянном электрическом поле, способном ориентировать

векторы P_S. Процесс ориентирования доменной структуры сегнетоэлектрической керамики в одном преимущественном направлении принято называть процессом поляризации керамики. По условиям симметрии поляризованной керамики, описываемой символом ($\infty \cdot m$), пьезоэлектрический эффект в ней характеризуется следующей матрицей пьезомодулей:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \qquad (2.18)$$

причем $d_{15}=d_{24}$ и $d_{31}=d_{32}$.

Пьезомодули d_{33} и $d_{31}=d_{32}$ характеризуют поляризацию или электрические заряды, образующиеся на обкладках образца под действием нормальных механических напряжений в направлении предшествующей поляризации (d_{33}) и перпендикулярном к нему ($d_{31}=d_{32}$). Пьезомодуль $d_{15}=d_{24}$ характеризует заряд на обкладках образца под действием напряжений сдвига.

Сегнетоэлектрические керамические материалы на основе $BaTiO_3$, твердых растворов $Pb(Ti, Zr)O_3$ (ЦТС), твердых растворов $(Pb,Ba)Nb_2O_6$ и других являются одними из наиболее эффективных пьезоэлектриков. Максимальные значения пьезомодулей керамики составляют (30-40) $\times 10^{-11}$ Кл/Н, что более чем в 100 раз превышает пьезомодуль такого распространенного пьезоэлектрического кристалла, как кварц ($d_{14}=2 \times 10^{-12}$ Кл/Н).

Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты для керамики титаната бария в сегнетоэлектрической области приведена на рис.2.13. Обращает на себя внимание тот факт, что, помимо полосы дисперсии ε^* при частотах $\sim 10^{12}$ Гц, вызванной колебаниями кристаллической решетки, присутствует полоса дисперсии ε^* при частотах 10^9-10^{10} Гц, отсутствующая у сегнетоэлектрика в параэлектрической области, а также и у однодоменного монокристалла. Эта полоса дисперсии ε^* связана с доменной структурой керамики. Она может быть объяснена как следствие пьезоэлектрического резонанса доменов или резонансных колебаний доменных стенок. По-видимому, практически проявляется и тот, и другой механизм.

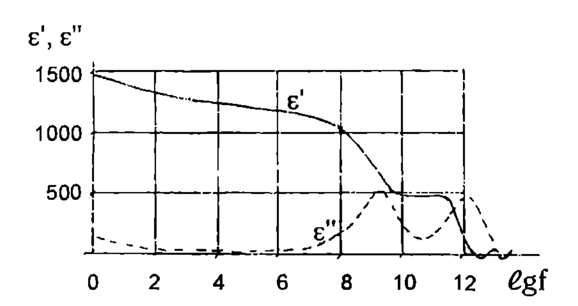


Рис. 2.13 Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости в керамике титаната бария в сегнетоэлектрической области

2.1.2. Основные представления физики сегнетоэлектричества.

Возможность возникновения спонтанной поляризации в отсутствие электрического поля непосредственно следует из положений теории поляризации диэлектриков.

Решив относительно ε известное уравнение Клаузиуса-Мосотти

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} n\alpha, \qquad (2.19)$$

где ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, n - концентрация частиц

диэлектрика и α - их поляризуемость, положив при этом диэлектрик состоящим из одинаковых частиц, имеем:

$$\varepsilon = \frac{1+2n\alpha/3\varepsilon_0}{1-n\alpha/3\varepsilon_0} . \qquad (2.20)$$

Из выражения (2.20) видно, что при определенном значении поляризуемости частиц, составляющих диэлектрик, величина в знаменателе этого выражения может быть равна нулю, следовательно, диэлектрическая проницаемость может быть бесконечно большой. Из соотношения теории поляризации

$$\varepsilon = 1+ \frac{P}{\varepsilon_0 E} \qquad (2.21)$$

следует, что $\varepsilon = \infty$ может быть, если при напряженности внешнего электрического поля E=0 поляризация P - конечна. Физический механизм возникновения такого состояния, согласно [9], заключается в следующем. Если в какой-либо элементарной ячейке кристалла вследствие флюктуаций в расположении атомов возникает дипольный момент, то этот момент создаст вокруг себя электрическое поле, поляризующее соседние структурные единицы. Возникающие при их поляризации дипольные моменты сами будут порождать электрическое поле, действующее и на исходную элементарную ячейку, что может увеличить начальный дипольный момент, и т.д. до тех пор, пока весь кристалл не окажется поляризованным.

В поляризованном кристалле при отсутствии внешнего поля внутреннее поле $E=\gamma_L \frac{P}{\varepsilon_0}$, где γ_L - фактор Лоренца, равный для высокосимметричной решетки 1/3. В целом вышеописанный эффект "поляризационной катастрофы" будет тем более вероятным, чем выше фактор Лоренца γ_L.

Возникновение или исчезновение спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках происходит при фазовом переходе из неполяризованного состояния в поляризованное (или наоборот). В термодинамике различают фазовые переходы I и II рода. При фазовом переходе I рода испытывают скачок первые производные термодинамического потенциала: спонтанная поляризация, объем и энтропия, и выделяется скрытая теплота перехода. При фазовом переходе II рода меняются вторые производные термодинамического потенциала: диэлектрическая восприимчивость и проницаемость, теплоемкость, коэффициент теплового расширения, модули упругости и др. Применяя теорию фазовых переходов Ландау для сегнетоэлектриков, можно описать температурную зависимость P_S, закон Кюри-Вейсса, электромеханические свойства и другие характеристики. Не ставя перед собой задачу изложения основ термодинамической теории сегнетоэлектриков, отметим, что сегнетоэлектрические фазовые переходы могут быть как I, так и II рода. При фазовых переходах I рода температура точки Кюри в законе Кюри-Вейсса не совпадает с температурой скачка P_S (различие может достигать 10°C), а при фазовых переходах II рода эти температуры одинаковы (рис.2.14). Для фазовых переходов I рода характерен также температурный гистерезис в изменении ряда свойств, как это видно из рис.2.1. Как уже упоминалось выше, фазовый переход в $BaTiO_3$ -I рода.

По характеру химической связи, структуре и по механизму возникновения спонтанной поляризации сегнетоэлектрики разделяют на две большие группы.

1. Кристаллы, содержащие дипольные группы, образованные атомами, связанными между собой в основном ковалентными силами. В кристаллах имеется несколько положений равновесия этих дипольных групп. В неполярной фазе энергия теплового движения превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия, вследствие чего в каждый момент времени диполи направлены неупорядоченно, и P_s=0. При понижении температуры происходит самопроизвольное упорядочение полярных структурных элементов, приводящее к $P_s \neq 0$. Соответствующий фазовый переход носит название перехода типа порядок - беспорядок.

К кристаллам этого типа относятся такие, как сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, дигидрофосфат калия KH_2PO_4, нитрит натрия $NaNO_2$ и многие другие.

2. Кристаллы со значительной степенью ионности связи, являющиеся в параэлектрической области микроскопически неполярными. В таких кристаллах спонтанная поляризация обусловлена смещением положения равновесия ангармонически колеблющихся ионов. Такой фазовый переход называют фазовым переходом типа смещения. К сегнетоэлектрикам типа смещения относится большинство кристаллов с преимущественно ионным типом химической связи, в том числе и $BaTiO_3$.

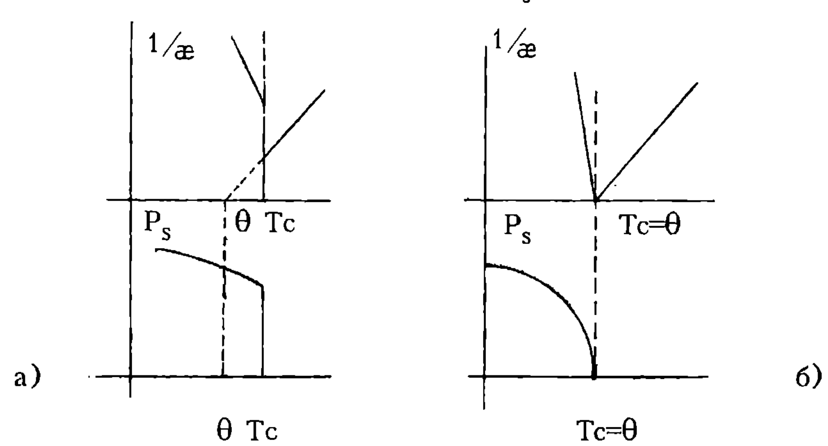


Рис. 2.14 **Поведение спонтанной поляризации и обратной диэлектрической восприимчивости в сегнетоэлектриках вблизи фазового перехода 1 рода (а) и 2 рода (б)**

Процессы, являющиеся первопричиной фазовых переходов, при которых устанавливается спонтанная поляризация, связаны с динамикой колебаний ионов в кристаллической решетке. Следует отметить, что, рассматривая только гармонические колебания ионов (осцилляторов), нельзя объяснить явление сегнетоэлектричества. Если рассматривать модель ангармонически колеблющихся независимо друг от друга ионов, то можно представить, что энергия ангармонически колеблющегося иона

$$U = \frac{c}{2} x^2 + \frac{b}{4} x^4 , \qquad (2.22)$$

где c - коэффициент упругости, b - коэффициент ангармоничности, x - смещение иона от положения равновесия. При b>0 и c<0 минимум потенциальной энергии иона может быть смещен от положения равновесия x=0 (рис.2.15). Решая уравнение (2.22) при наличии внутреннего поля (т.е. спонтанной поляризации), можно получить условие существования его решения с наличием смещения иона s:

$$qE_{лок} > cs, \qquad (2.23)$$

где q - заряд иона, $E_{лок}$ - внутреннее поле спонтанной поляризации. Физически это условие означает, что возникновение спонтанного электрического момента возможно, когда силы диполь-дипольного взаимодействия превышают возвращающие упругие силы.

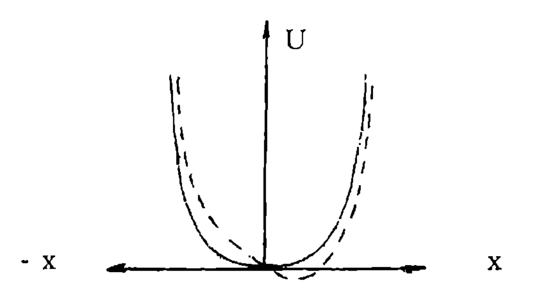


Рис. 2.15 Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии ангармонически колеблющегося иона от смещения x. Сплошная линия c<0, b<0 ; пунктирная линия c<0, b>0

Современные микроскопические теории сегнетоэлектричества базируются на общих закономерностях физики колебаний кристаллической решетки [9,10,15]. Согласно теории колебаний кристаллической решетки существуют главные моды колебаний: 3 акустические (продольная и 2 поперечные) и оптические - продольные и поперечные, число которых зависит от количества атомов в элементарной ячейке. Схема спектров колебаний решетки приведена на рис.2.16. Переменное электрическое поле возбуждает поперечные смещения ионов, поэтому непосредственный вклад в поляризацию дают поперечные оптические колебания, причем взаимодействие электромагнитных волн возможно только с самыми длинноволновыми колебаниями кристаллической решетки, для которых волновое число $k \to 0$ и длина волны $\lambda \to \infty$. Если считать, что при колебаниях кристаллической решетки, состоящей из ионов, во внешнем электрическом поле колеблются не только "ядра" ионов, но и их электронные оболочки, то можно показать, что в простейшем случае одной ветви колебаний частоты продольных и поперечных оптических колебаний решетки определяются соотношениями:

$$\omega_{LO}^2 = \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\varepsilon_0 m} \cdot \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \qquad (2.24)$$

$$\omega_{TO}^2 = \frac{c}{m} - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 m} \cdot \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \qquad (2.25)$$

где ω_{LO} и ω_{TO} - частоты продольных и поперечных (соответственно) колебаний кристаллической решетки, n - концентрация ионов, q - их заряд, m - масса ионов, c - коэффициент упругой связи, ε_∞ - диэлектрическая проницаемость при оптических частотах.

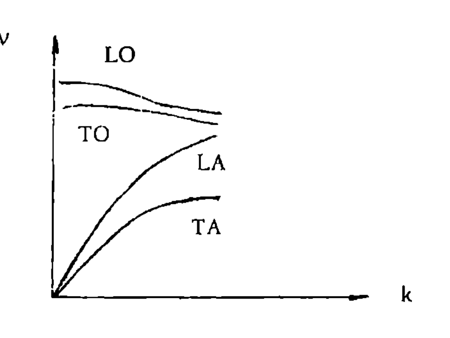


Рис. 2.16 Спектры колебаний кристаллической решетки. LA, TA - продольные и поперечные ветви акустических колебаний; LO, TO - продольные и поперечные ветви оптических колебаний

Используя общее для всех кристаллов соотношение Лиддена-Сакса-Теллера

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\infty}, \qquad (2.26)$$

где ε - статическая диэлектрическая проницаемость, увидим, что $\varepsilon \to \infty$ при частотах $\omega_{TO} \to 0$, что возможно, т.к. выражение для ω_{TO} содержит разность двух величин. Первый член правой части формулы (2.25) характеризует короткодействующую возвращающую силу, а второй член - диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, при близости по величине указанных сил могут наступить условия, когда $\omega_{TO} \to 0$. Поперечное оптическое колебание, частота которого стремится к нулю, носит название "мягкой моды" колебаний. В терминах этой теории фазовый переход в состояние, обладающее спонтанной поляризацией ($\varepsilon \to \infty$), есть потеря устойчивости кристалла относительно одного из поперечных оптических колебаний. При понижении температуры растет постоянная упругости c, но в то же время растут ε_∞ (если кристалл обладает отрицательным ТКЕ) и концентрация n. Близость слагаемых выражения (2.25) наступит при определенной температуре T_C. На основании опытных фактов предположено, что температурная зависимость частоты мягкой моды

$$\omega_{TO} = A\sqrt{T - T_C}, \qquad (2.27)$$

откуда легко показать выполнение закона Кюри-Вейсса. Экспериментальные подтверждения указанных теоретических положений получены в многочисленных опытах по инфракрасной спектроскопии, неупругому рассеянию нейтронов и исследованию комбинационного рассеяния света. В том числе получено и подтверждение температурной зависимости частоты "мягкой моды" согласно формуле (2.27). В качестве иллюстрации на рис.2.17 приведены температурные зависимости частоты "мягкой моды" ω_{TO} для некоторых сегнетоэлектриков (по [16]).

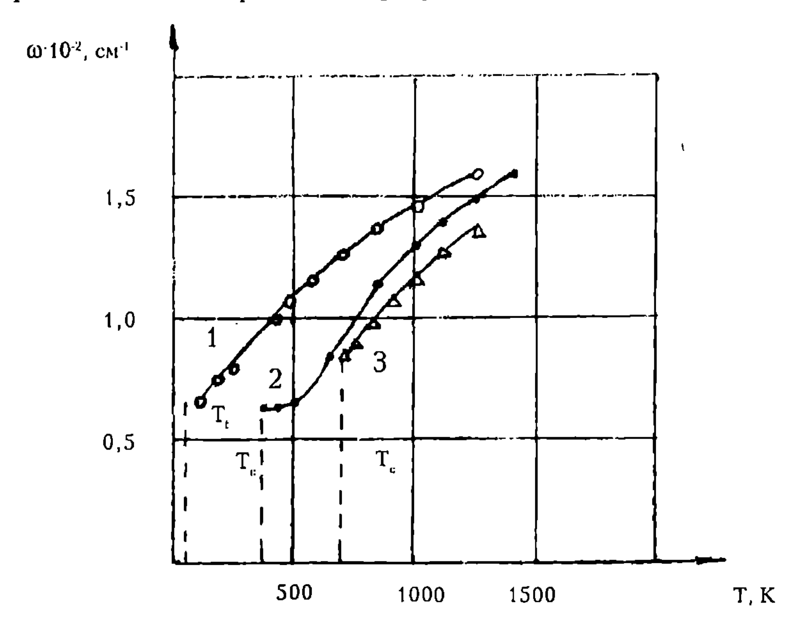


Рис. 2.17 Температурная зависимость частоты "мягкой" моды ω_{TO} в кубической фазе перовскитов: 1 - $SrTiO_3$; 2 - $BaTiO_3$; 3 - $KNbO_3$. T_c - температуры точки Кюри, T_t - температура структурного фазового перехода

2.1.3. Сегнетоэлектрические вещества

Среди многочисленных сегнетоэлектриков нас интересуют такие вещества, которые могут быть основой керамических материалов, т.е. разнообразные оксидные соединения, относящиеся к сегнетоэлектрикам типа смещения.

Изложенные в п.2.2 физические представления о природе сегнетоэлектричества позволяют выдвинуть определенные требования к составу и структуре веществ, в которых может возникнуть спонтанная поляризация.

К ним относятся:

- высокая поляризуемость ионов и высокий их заряд;
- структура кристаллической решетки, допускающая смещение ионов из положения равновесия в одном направлении в различных элементарных ячейках;
- высокие внутренние поля, т.е. высокий фактор Лоренца;
- отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе.

Этим требованиям во многом удовлетворяют соединения со структурами типа рутила, перовскита и родственных им [2], основным мотивом которых является наличие кислородных октаэдров, соединенных друг с другом. Такие вещества называются соединениями кислородно-октаэдрического типа. С учетом теоретических положений и опытных данных Г.А.Смоленским был сформулирован экспериментальный критерий существования сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа [11].

Сегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа предпочтительно являются вещества, структура которых содержит цепочки кислородных октаэдров, соединенных между собой вершинами. В центре кислородных октаэдров находятся катионы со структурой электронных оболочек благородного газа после отдачи валентных s- и d-электронов. Вне октаэдров расположены высокополяризуемые катионы, т.е.катионы с большим ионным радиусом. Катионы в центре октаэдров: Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Re^{7+}. Неоктаэдрические катионы: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+},Bi^{3+}, K^{+}, Na^{+} и некоторые другие.

Этот критерий не является абсолютным, однако он охватывает практически все наиболее интересные для техники соединения.

Рассмотрим основные структурные семейства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков. Наиболее распространены сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа со структурой перовскита, в которой кристаллизуются оксидные сегнетоэлектрики с общей формулой ABO_3 [12](рис.2.2, 2.18). Структура представляет собой цепочки октаэдров BO_6, соединенные между собой вершинами, которые вытянуты во всех трех главных кристаллографических направлениях. В этих направлениях может устанавливаться спонтанная поляризация. В промежутках между октаэдрами (в кубооктаэдрах) расположены катионы А с большим ионным радиусом.

Размеры ионов, составляющих решетку перовскита, должны удовлетворять геометрическому критерию (так называемому толеранц-фактору)

$$t_1 < t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} < t_2 \quad , \qquad (2.28)$$

где R_A , R_B и R_O - радиусы ионов А, В и кислорода соответственно. Это соотношение легко получить из рассмотрения соотношений размеров стороны куба и диагонали его грани при условии плотнейшей упаковки ионов. Практически t_1~0,8, а t_2~1,03.

В табл.2.1 приведены свойства некоторых сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Таблица 2.1

Характеристики некоторых сегнетоэлектриков со структурой перовскита

Формула соединения	Температура точки Кюри, °C
$BaTiO_3$	120
$PbTiO_3$	500
$KNbO_3$	435
$CdTiO_3$	-220

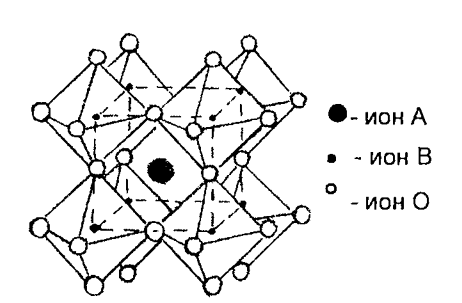


Рис. 2.18 Структурный тип перовскита

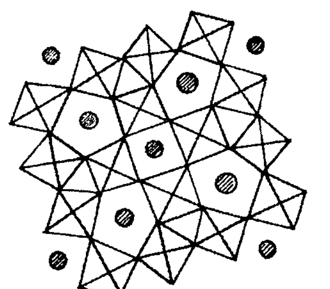
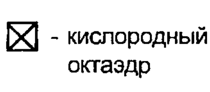



Рис. 2.19 Проекция структуры типа тетрагональной калиево - вольфрамовой бронзы на плоскость (001)

Большое значение для практики имеют соединения сложного состава со структурой перовскита, в которых места в октаэдрических и кубооктаэдрических положениях заняты ионами разного сорта. Такие соединения имеют общую формулу

$$(A_1 , A_2 , \dots A_n)(B_1 , B_2 , \dots B_n)O_3 . \qquad (2.29)$$

Условием для существования этих веществ как соединений является соблюдение геометрического критерия (2.28) и электронейтральности решетки

$$\sum \nu_{Ai}q_{Ai} + \sum \nu_{Bi}q_{Bi} + 6 = 0 , \qquad (2.30)$$

где ν_{Ai} и ν_{Bi} - концентрация A_i и B_i в кубооктаэдрических и октаэдрических положениях, а q_{Ai} и q_{Bi} - их валентности. Необходимо также, чтобы ионы A_i и B_i имели склонность к данному координационному числу, т.е. одинаковый характер химической связи.

Примеры соединений сложного состава со структурой перовскита приведены в табл.2.2.

Таблица 2.2

Примеры соединений сложного состава со структурой перовскита

Формула соединения	Температура точки Кюри, °C
$Na^{+}{}_{0,5}Bi^{3+}{}_{0,5}TiO_3$	320
$K^{+}{}_{0,5}Bi^{3+}{}_{0,5}TiO_3$	380
$PbMg^{2+}{}_{1/3}Nb^{5+}{}_{2/3}O_3$	-15
$PbNi^{2+}{}_{1/3}Nb^{5+}{}_{2/3}O_3$	-120
$PbSc^{3+}{}_{0,5}Nb^{5+}{}_{0,5}O_3$	100
$PbFe^{3+}{}_{0,5}Nb^{5+}{}_{0,5}O_3$	110

В структуре тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы кристаллизуются многие соединения с общими формулами AB_2O_6 и $A_6B_{10}O_{30}$. Эта структура (рис.2.19) характерна цепочками кислородных октаэдров, соединенных вершинами и вытянутых в направлении [110], в котором и устанавливается спонтанная поляризация. Октаэдры образуют 4- и 5-членные кольца, в которых располагаются неоктаэдрические катионы. Наиболее известные сегнетоэлектрики с этой структурой - метаниобат свинца $PbNb_2O_6$ и метатанталат свинца $PbTa_2O_6$, имеющие температуры точки Кюри 570°С и 250°С соответственно.

Сегнетоэлектрики со слоистой перовскитоподобной структурой имеют общие формулы $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$, $A_{m+1}M_mO_{3m+1}$, $A_mM_mO_{3m+2}$, где A- Bi^{3+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, K^+ и другие, а В - ионы, способные занимать кислородный октаэдр. Сама структура представляет собой слои структуры перовскита, перемежающиеся слоями оксидов ионов А и В. В сегнетоэлектрической фазе решетка этих соединений является ромбической или моноклинной. Спонтанная поляризация устанавливается в плоскости перовскитоподобных слоев. Примеры сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой представлены в табл.2.3.

Таблица 2.3

Примеры сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой

Формула соединения	Температура точки Кюри, °С
$PbBi_2Nb_2O_9$	540
$Bi_4Ti_3O_{12}$	675
$Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$	329
$Sr_2Ta_2O_7$	-90
$Sr_2Nb_2O_7$	1342
$La_2Ti_2O_7$	1550

Некоторые сегнетоэлектрики кристаллизуются в структуре пирохлора, рис.2.20. Общая формула кислородных соединений со структурой пирохлора - $A_2B_2O_7$. Основной мотив структуры представляет собой взаимно перпендикулярные цепочки кислородных октаэдров, соединенных вершинами. Наиболее известный сегнетоэлектрик структуры пирохлора - пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$ с точкой Кюри - 110°С.

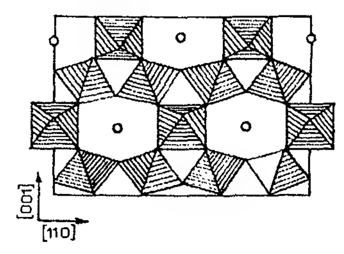


Рис. 2.20 Проекция структуры типа пирохлора на плоскость (110). Заштрихованы кислородные октаэдры с центральными ионами В. о - ионы А

Важны для практических применений также ниобат и танталат лития $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, имеющие температуру точки Кюри соответственно 1210°С и 655°С. Соединения имеют ромбоэдрическую решетку, близкую к решетке перовскита.

2.1.4. Понятие об антисегнетоэлектриках

Антисегнетоэлектриками называются кристаллы, в которых при фазовом переходе ионы в соседних элементарных ячейках смещаются из положения равновесия не параллельно, а антипараллельно. При этом, естественно, спонтанная поляризация всего кристалла равна нулю. В таком кристалле трансляционная симметрия соблюдается для удвоенной или более сложной элементарной ячейки, что выявляется при рентгеноструктурных исследованиях. Схема кристалла-антисегнетоэлектрика приведена на рис.2.21.

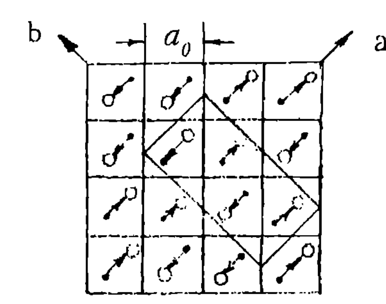


Рис. 2.21 Проекция на плоскость (001) антисегнетоэлектрической структуры $PbZrO_3$. Стрелки показывают направление сдвигов ионов свинца. Каждый квадрат соответствует элементарной ячейке с параметром a_0, содержащей формульную единицу $PbZrO_3$. Сплошной линией обведена проекция ромбической элементарной ячейки

Поскольку спонтанная поляризация в антисегнетоэлектриках отсутствует, то в них отсутствуют доменная структура и связанные с ней свойства (полевые зависимости ε и tgδ, пьезоэффект, старение и др.). При воздействии сильных полей антисегнетоэлектрик может перейти в сегнетоэлектрическое состояние, что проявляется в так называемых двойных петлях диэлектрического гистерезиса (рис.2.22). При уменьшении напряженности поля вновь возникает антисегнетоэлектрическое состояние.

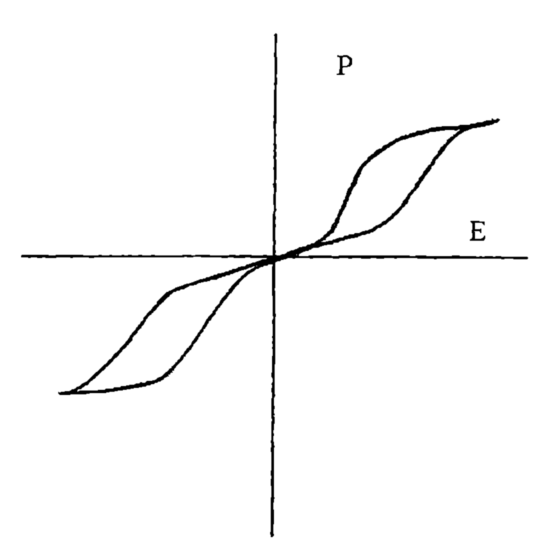


Рис. 2.22 Двойная петля диэлектрического гистерезиса антисегнетоэлектрика

Антисегнетоэлектрикам присущи: максимум в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, аномалия температурной зависимости коэффициента термического расширения в точке фазового перехода, закон Кюри-Вейсса в параэлектрической фазе и некоторые другие особенности, свойственные сегнетоэлектрикам. В табл.2.4 приведены характеристики некоторых антисегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа.

Таблица 2.4

Антисегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа

Формула соединения	Температура точки Кюри, °С
$PbZrO_3$	230
$NaNbO_3$	354
$PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$	39
$PbCo_{1/2}W_{1/2}O_3$	30
$Pb_3V_2O_8$	100

2.1.5. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом

В бинарных или многокомпонентных системах сегнетоэлектрических и несегнетоэлектрических соединений наблюдается, как правило, монотонная зависимость температуры точки Кюри от концентрации исходных соединений (рис.2.23а). В этом случае, если при образовании твердых растворов соединений сложного состава ионы, занимающие одинаковые кристаллографические положения, расположены неупорядоченно, возникают микрообласти, обедненные или обогащенные ионами одного сорта, т.е. так называемые флюктуации состава. При этом, как видно из диаграммы рис.2.23а, каждой микрообласти кристалла с концентрацией компонентов q_i будет соответствовать присущая ей температура точки Кюри Tc_i , а фазовый переход всего кристалла будет "размыт" на некоторую область температур ΔT (часто называемую "областью Кюри").

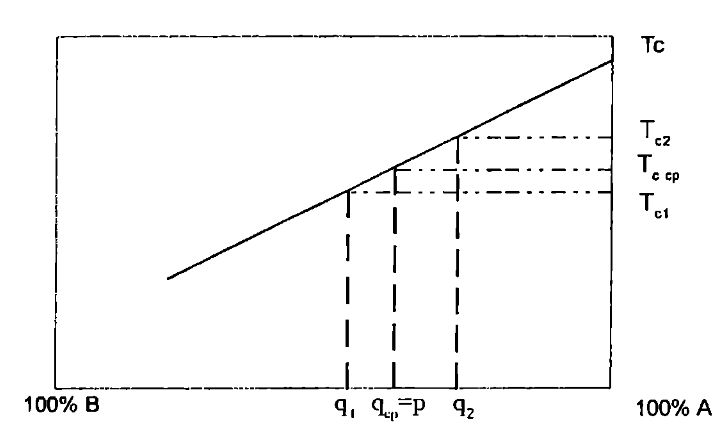


Рис. 2.23а Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. Зависимость температуры точки Кюри твердого раствора веществ А и В от концентрации компонентов

Вследствие размытия фазового перехода температурная зависимость диэлектрической проницаемости будет сглаженной (рис.2.23б). Эффект размытия фазового перехода имеет большое значение для применения сегнетоэлектриков в конденсаторостроении.

Электрические свойства сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом имеют некоторые особенности, наиболее значимые из которых следующие.

1. Закон Кюри-Вейсса в форме, описанной выражением (2.1), не выполняется. Диэлектрическая проницаемость при температурах выше точки Кюри зависит от квадрата разности температур

$$\frac{1}{\varepsilon} = A + B(T-Tc_{ср})^2 \quad , \qquad (2.31)$$

где $Tc_{ср}$ - температура точки Кюри, соответствующая "макроскопической" концентрации компонентов (рис.2.23).

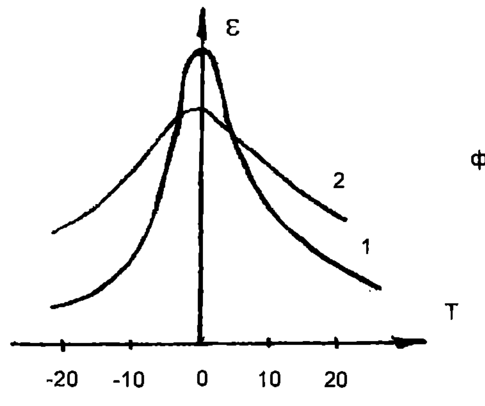


Рис. 2.23 б Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрика 1- с "неразмытым" фазовым переходом, 2- с размытым фазовым переходом

2. Диэлектрическая проницаемость и tgδ зависят от частоты уже в диапазоне звуковых и радиочастот, причем эти зависимости носят характер релаксационной поляризации (рис.2.24).

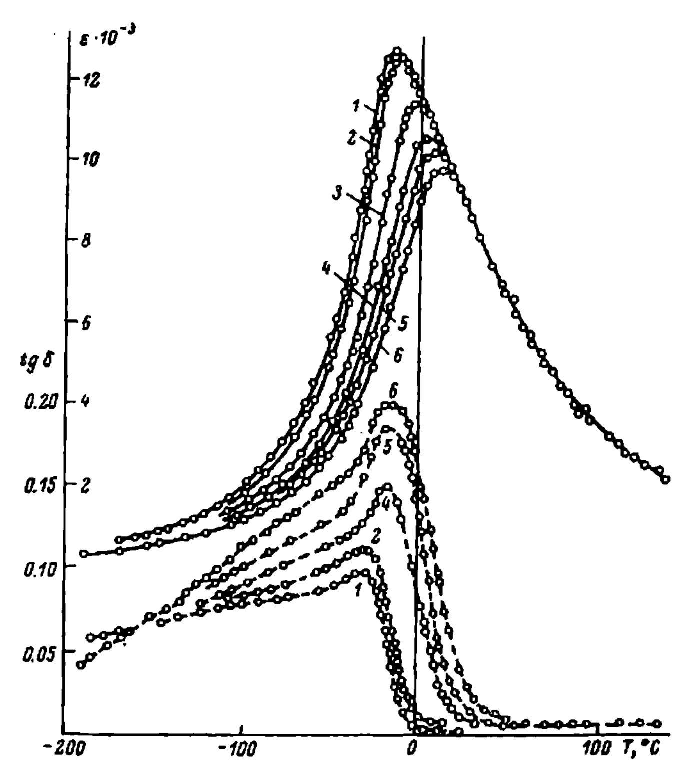


Рис. 2.24 Температурная зависимость ε (сплошные линии) и tg δ (пунктирные линии) магнониобата свинца. 1 - 0,4 кГц; 2 - 1 кГц; 3 - 45 кГц; 4 - 450 кГц; 5 - 1500 кГц; 6 - 4500 кГц

Наиболее хорошо изученным сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом является магнониобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, в котором в

октаэдрических положениях неупорядоченно находятся ионы Mg^{2+} и Nb^{5+}. Зависимости $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ для этого соединения приведены на рис.2.24.

В области температур, близких к T_C, плавно изменяются такие характеристики сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, как пьезомодуль, спонтанная поляризация, коэрцитивное поле и другие. Доменная структура проявляется при температурах ниже "области Кюри" под действием электрического поля.

Объяснение особых электрических характеристик сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом может быть дано, если предположить, что в "области Кюри" положения равновесия полярных областей и границ между ними разделены потенциальным барьером, что обусловливает их переориентацию или движение границ в электрическом поле с преодолением потенциального барьера и, соответственно, поляризацию подобно тепловой ионной релаксационной поляризации [2, 14]; при этом число релаксаторов зависит от температуры. Если полагать, что наибольший вклад в диэлектрическую проницаемость вносит переориентация полярных областей (или движение их границ) в "области Кюри", то температурная зависимость числа релаксаторов определится формулой [9]:

$$n(T) = N\sqrt[3]{2\pi\sigma^2}\exp\left[-\frac{(Tc_i - Tc_{cp})^2}{2\sigma^2}\right]\Delta T_i \quad , \qquad (2.32)$$

где $\sigma^2 = \dfrac{(Tc_i - Tc_{cp})^2}{(q_i - p)^2} \qquad \dfrac{p(1-p)}{n_k}$, p - "макроскопическая" концентрация компонентов, n - число ячеек в области (микрообъеме), в котором вблизи точки Кюри спонтанная поляризация возникает одновременно во всех его частях, N - общее число полярных областей в единице объема кристалла, ΔT_i - интервал температур, в котором i-й объем дает вклад в поляризацию.

Используя (2.32), согласно теории релаксационной поляризации можно получить формулу (2.31) для модифицированного закона Кюри-Вейсса и температурно-частотные характеристики ε и $tg\delta$, совпадающие с опытными данными.

2.2. Физические основы керамических несегнетоэлектрических диэлектриков с заданными электрическими свойствами

2.2.1. Диэлектрическая проницаемость и ТКЕ кристаллических фаз высокочастотной керамики

Диэлектрики с линейной поляризацией являются основой всех керамических материалов для конденсаторов 1 типа, поэтому они охватывают широкий класс соединений как с положительным, так и с отрицательным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ТКε. Известно, что ТКε связан с ТКЕ конденсатора (без учета влияния органических покрытий) соотношением

$$ТКЕ = ТК\varepsilon + \alpha_\ell, \qquad (2.33)$$

где α_ℓ - температурный коэффициент линейного расширения. Учитывая, что для неорганических диэлектриков $\alpha_\ell \leq 10.10^{-6}К^{-1}$, можно считать для большинства групп конденсаторных диэлектриков ТКε≅ТКЕ, за исключением материалов с ТКε, близким к нулю. В этой связи может быть установлена единообразная классификация групп конденсаторных диэлектриков по ТКε, совпадающая с классификацией конденсаторов 1 типа по ТКЕ.

Диэлектрики - основа высокочастотной конденсаторной керамики - должны охватывать также широкий диапазон значений ε, т.к. они предназначаются для изготовления конденсаторов и малой, и большой емкости. Естественно, что эти диэлектрики включают в себя вещества с различными преобладающими механизмами поляризации. Для кристаллов оксидных диэлектриков с преимущественно ионным характером химической связи, которые и составляют основу всей конденсаторной керамики, можно согласно (2.24), (2.25) и (2.26) вывести, что вклад в диэлектрическую проницаемость за счет механизмов поляризации диэлектриков, вызванных колебаниями кристаллической решетки, составляет

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_{TO}^2} \cdot \frac{(\varepsilon_\infty + 2)^2}{9} \qquad (2.34)$$

Из этой формулы следует, что при изменении температуры на величину диэлектрической проницаемости оказывают влияние температурные зависимости концентрации ионов, оптической диэлектрической проницаемости ε_∞ и частоты поперечных оптических колебаний ω_{TO}. Для последней, согласно (2.25), существенна, помимо указанных, и температурная зависимость коэффициента упругой связи с.

С повышением температуры несколько уменьшаются n и ε_∞ (их температурные коэффициенты отрицательны и имеют порядок температурного коэффициента объемного расширения [2]). Коэффициент упругой связи также падает с увеличением температуры. Если уменьшение с преобладает над уменьшением n и ε_∞, то знаменатель в формуле (2.34) уменьшается, и ТКε кристалла положителен. Такая ситуация характерна для многих соединений оксидов-силикатов, алюмосиликатов и некоторых других, которые и составляют группу диэлектриков с преимущественно упругой ионной поляризацией. Для них характерна сравнительно невысокая диэлектрическая проницаемость и положительный ТКε (табл.2.5).

Таблица 2.5

Характеристики диэлектриков с преимущественно ионной поляризацией

№ пп.	Наименование соединения	Формула	ТКε.10^6, K^{-1}	ε при 20°С	Структура
1	Корунд	α-Al_2O_3	+100	11	α-корунд тригональная
2	Цельзиан	$BaO.Al_2O_3.2SiO_2$	+65	6,5	Моноклинная
3	Форстерит	$2MgO.SiO_2$	+100	7	Ромбическая
4	Шпинель	$MgO.Al_2O_3$	+110	8	Кубическая шпинель
5	Станнат кальция	$CaSnO_3$	+110	14	Перовскит
6	Цирконат кальция	$CaZrO_3$	+50	25	Перовскит
7	Тетратитанат бария	$BaO.4TiO_2$	0	30	Ромбическая
8	Титанат магния	$MgTiO_3$	+70	14	Ильменит
9	Алюминат лантана	$LaAlO_3$	+100	22	Перовскит
10	Дибариевый нонатитанат	$2BaO.9TiO_2$	-30	38	-

В кристаллах с повышенной электронной поляризуемостью и сильным внутрикристаллическим полем преобладает эффект уменьшения ε_∞, вследствие чего частота ω_{TO} повышается при возрастании температуры (формула 2.25). При этом, в соответствии с (2.34), ε будет уменьшаться с температурой, т.е. такие кристаллы будут иметь отрицательный ТКε [15].

Кристаллы с высокими значениями диэлектрической проницаемости и отрицательным ТКε, имеющие кислородно-октаэдрические структуры [2], отвечают тем же критериям, что и сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа (п.2.1.3).

Несегнетоэлектрические соединения этого типа либо не имеют точки Кюри при температурах выше 0К, т.е. являются параэлектриками во всем интервале температур, либо имеют точку Кюри при температурах вблизи 0К и являются параэлектриками в рабочем интервале температур конденсаторов. Часто такие вещества имеют зависимость $\varepsilon(T)$, удовлетворяющую закону Кюри-Вейсса (2.1) с характеристической температурой T_C<0К.

В табл.2.6 указаны некоторые свойства соединений с высокой диэлектрической проницаемостью.

Таблица 2.6

Электрические характеристики соединений с высокой диэлектрической проницаемостью (несегнетоэлектриков)

Химическая формула	ε при 20°С	ТК$\varepsilon \cdot 10^6$, К$^{-1}$ (в интервале 20...85°С)	Структурный тип
$SrTiO_3$	250	-3000	Перовскит
$CaTiO_3$	150	-1500	Перовскит
TiO_2	90	-800	Рутил
$BaZrO_3$	38	-350	Перовскит
$BaNd_2Ti_4O_{12}$	85	-120	Перовскитоподобная структура барий-лантаноидных тетратитанатов
$BaSm_2Ti_4O_{12}$	80	+30	То же
$Pb_2Nb_2O_7$	144	-1500	Пирохлор
$ZrTiO_4$	40	-100	Ромбическая сингония

2.2.2. Диэлектрические потери высокочастотной конденсаторной керамики

Среди основных механизмов диэлектрических потерь для соединений, характеризующихся структурой с плотнейшей упаковкой ионов (типа тех, что указаны в табл.2.5 и 2.6), следует рассмотреть потери, обусловленные релаксационной поляризацией для диапазона звуковых и радиочастот, и потери, связанные с колебаниями кристаллической решетки, для диапазона сверхвысоких частот. Потери за счет электропроводности и потери миграционной поляризации для этих диэлектриков в указанных диапазонах частот не имеют существенного значения.

Диэлектрические потери ионно-релаксационной поляризации в конденсаторной керамике, имеющей значительное количество стеклофазы,

определяются составом стекла и минимальны при малом содержании в стекле щелочных оксидов [18]. Для современной конденсаторной керамики характерно либо отсутствие стеклофазы, либо ее незначительное количество. Диэлектрические потери такой керамики вызваны ионной релаксацией на дефектах кристаллической решетки. Такими дефектами могут быть катионные или анионные вакансии, присущие, например, твердым растворам замещения с вычитанием. На рис.2.25 показаны температурно-частотные зависимости tgδ твердого раствора 0,93 $BaTiO_3$-0,07$Ba_{1/2}NbO_3$ в параэлектрической области, далекой от точки Кюри. Эти зависимости дают четкую картину ионно-релаксационных потерь, при энергии активации 0,81 эВ и собственной частоте релаксирующего иона Ba^{2+}, равной 10^{11} Гц [19]. При радиочастотах максимумы tgδ сдвигаются в область очень высоких температур (см.рис.2.25), и поэтому в интервале рабочих температур конденсаторной керамики значения tgδ невелики, порядка 10^{-4}. Однако, в некоторых случаях возможно повышение диэлектрических потерь и в области комнатных температур при частотах 10^3-10^5 Гц, как это было показано, в частности, для рутила с добавками щелочноземельных оксидов [2]. Релаксационная природа диэлектрических потерь при радиочастотах была выявлена для ряда соединений - основы конденсаторной высокочастотной керамики - $CaTiO_3$, $CaSnO_3$ и других [20].

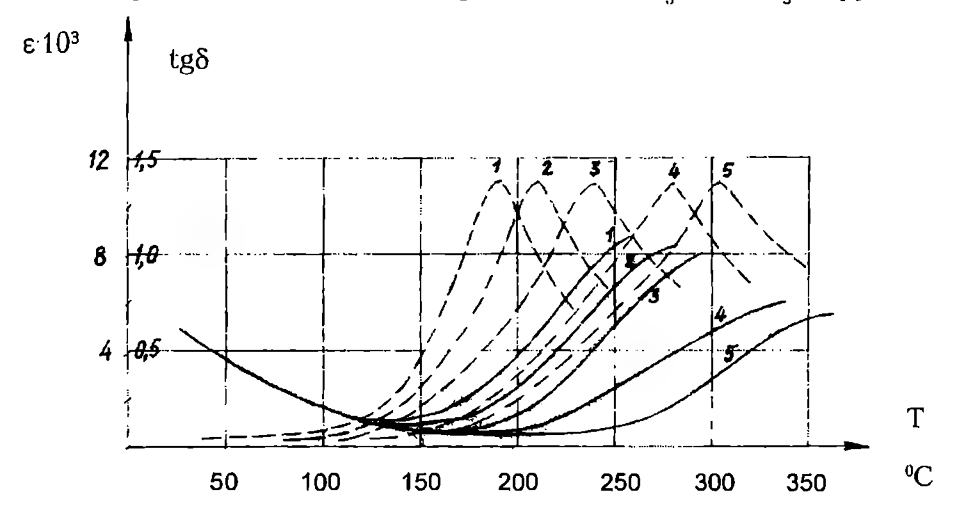


Рис. 2.25 Температурная зависимость ε (сплошные линии) и tg δ (пунктирные линии) образцов керамики в системе $BaTiO_3$-$Ba_{0,5}NbO_3$ в параэлектрической области. 1 - 20 Гц; 2 - 60 Гц; 3 - 110 Гц; 4 - 500 Гц; 5 - 1000 Гц

Возможно, что потери в этих материалах определяются как ионно-релаксационной, так и электронно-релаксационной поляризацией [15,18,20]. Последняя может возникнуть в титаносодержащих материалах, нестехиометричных по кислороду вследствие их частичного восстановления, например, при обжиге в среде с недостатком кислорода.

Для релаксационных потерь при температурах, меньших температуры максимума в зависимости tgδ(T), tgδ определяется выражением:

$$tg\delta = \frac{n_O q^2 x^2}{\varepsilon_\infty f k T} e^{-U/kT} , \qquad (2.35)$$

где n_O - концентрация релаксирующих ионов, q - их заряд, x - расстояние между положениями равновесия ионов, U - энергия активации [2].

Формула (2.35) показывает, что tgδ растет с температурой, причем величина потерь пропорциональна концентрации дефектов в кристаллической

фазе керамики.

Таким образом, для уменьшения диэлектрических потерь следует стремиться к наиболее упорядоченной структуре керамики, к минимальному числу вакансий и дефектов как в катионной, так и анионной подрешетках.

При переходе от области радиочастот (10^5 - 10^8 Гц) к более высоким частотам и к диапазону сверхвысоких частот (свыше 1 ГГц) определяющую роль в диэлектрических потерях играет механизм, связанный с рассеянием энергии колебаний кристаллической решетки. Приложенное к кристаллу электрическое поле воздействует на соседние положительные и отрицательные ионы, вызывая их движение в противоположных направлениях, и возбуждает таким образом поперечные оптические колебания. Рассеяние энергии этих колебаний происходит по различным причинам [15, 21].

1. Любые дефекты кристаллов - дислокации, границы зерен, ионные вакансии и другие - приводят к рассеянию оптических колебаний (фононов) на статических полях этих дефектов и, тем самым, к диэлектрическим потерям.

2. Даже в случае идеального кристалла, в котором отсутствуют механические дефекты, перечисленные выше, и заряженные дефекты, происходит рассеяние энергии, определяемое ангармоничностью колебаний, вследствие которой фононы различных мод колебаний могут взаимодействовать друг с другом, вызывая потери энергии. Для параэлектриков степень ангармоничности колебаний ионов должна возрастать с приближением частоты измерений к частоте "мягкой моды", поэтому и диэлектрические потери в таких веществах должны быть тем выше, чем ниже частота "мягкой моды". Теоретическое рассмотрение колебаний решетки с учетом фактора, способствующего затуханию колебаний, приводит при частотах, значительно меньших частоты поперечных оптических колебаний, к выражению для $\mathrm{tg}\delta(\omega)$:

$$\mathrm{tg}\delta \cong \Gamma \frac{\omega}{\omega_{TO}} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}, \qquad (2.36)$$

где - Γ относительное затухание. Таким образом, $\mathrm{tg}\delta \sim \omega$ в широком диапазоне частот СВЧ. В случае применения диэлектриков в СВЧ-диапазоне часто пользуются не $\mathrm{tg}\delta$, а его обратной величиной - добротностью Q. Тогда из (2.36) имеем $Q=\mathrm{const}/\omega$, или

$$Q.\omega = \mathrm{const}, \qquad (2.37)$$

т.е. произведение частоты на добротность диэлектрика является постоянной величиной.

В табл. 2.7 приведены значения $\mathrm{tg}\delta$ при сверхвысоких частотах для ряда соединений - основ высокочастотной керамики.

Таблица 2.7

Диэлектрические потери некоторых соединений в диапазоне СВЧ

№ пп.	Наименование соединения	Значение $\mathrm{tg}\delta\ .\ 10^4$ при частоте, Гц		
		10^{10}	4.10^{10}	$1,3.10^{11}$
1	$SrTiO_3$	18	55	150
2	$CaTiO_3$	10	40	150
3	TiO_2	2	7	25
4	$LaAlO_3$	2	8	25
5	Mg_2TiO_4	0,8	3,2	10
6	$BaO.Al_2O_3.2SiO_2$	4	29	38

Из таблицы видно, что параэлектрики TiO_2, $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$ имеют большие потери, чем диэлектрики с ионной поляризацией; среди параэлектриков tgδ тем больше, чем меньше частота мягкой моды (см. рис.2.17).

Диэлектрические потери твердых растворов на СВЧ определяются их составом. На рис.2.26 показана концентрационная зависимость tgδ ряда твердых растворов на основе $CaTiO_3$ при частоте 40 ГГц; там же изображены концентрационные зависимости параметра решетки этих твердых растворов (все они - структуры перовскита) [22]. Видна четкая корреляция между величиной tgδ твердых растворов и степенью изменения параметра решетки по сравнению с исходным $CaTiO_3$. Причина роста угла потерь заключается, очевидно, в значительном изменении упругих постоянных решетки. Это становится ясным, если сравнить ионные радиусы входящих в твердые растворы катионов [23]. В системе $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$, где параметр решетки почти не меняется, неизменны диэлектрические потери. При замене иона Ti^{4+} на Sn^{4+} размеры меняются мало и соответственно максимум tgδ для системы $CaTiO_3$ - $CaSnO_3$ выражен относительно слабо. Для систем $CaTiO_3$ - CaZrO и $CaTiO_3$ - $SrZrO_3$ значительно различаются радиусы катионов, что должно приводить к нарушению локальной упорядоченности в решетке, и тем самым к повышению потерь. Стекла, как неупорядоченные системы, имеют, как правило, диэлектрические потери на СВЧ, значительно превышающие потери в кристаллах [24]. Поэтому для керамических материалов СВЧ-диапазона следует по возможности избегать появления стеклофазы.

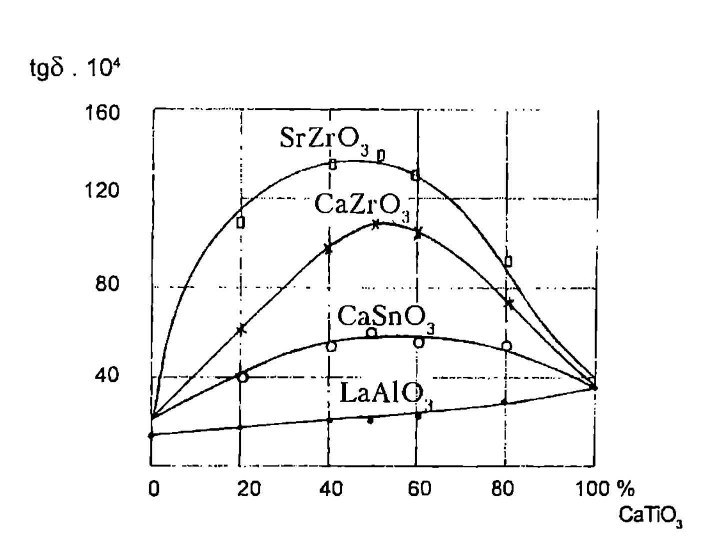


Рис. 2.26,а Диэлектрические потери при частоте 40 ГГц в некоторых твердых растворах на основе $CaTiO_3$

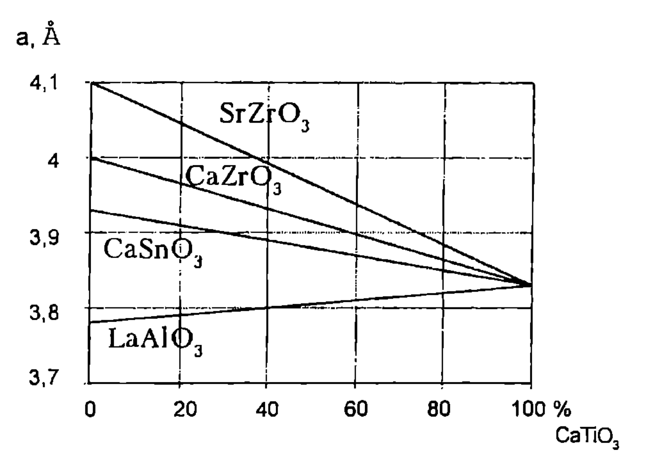


Рис. 2.26,б Концентрационная зависимость параметров решетки для этих твердых растворов

2.3. Электрическая и механическая прочность конденсаторной керамики

2.3.1. Особенности электрического пробоя керамических материалов

Различают четыре механизма разрушения диэлектрика в электрическом поле.

1. Собственно электрический пробой диэлектрика, который характеризуется весьма быстрым развитием ($10^{-7} \div 10^{-8}$) с и слабой зависимостью пробивного напряжения от температуры. В случае однородного поля и однородности структуры материала пробивные напряжения при электрическом пробое могут служить критерием электрической прочности вещества как такового.

2. Тепловой пробой I рода, который возникает в том случае, когда количество тепла, выделяющееся в диэлектрике за счет электропроводности и диэлектрических потерь, превышает количество тепла, которое может рассеиваться в данных условиях, что приводит к лавинообразному процессу разогрева диэлектрика и утрате им электроизолирующих свойств. Напряжения пробоя в этом случае зависят не только от природы материала диэлектрика, но и от температуры окружающей среды, от конструкции изделия и условий его применения, в том числе и от принудительного охлаждения.

3. Тепловой пробой II рода, вызванный неравномерным разогревом диэлектрика в электрическом поле, приводящим к появлению термоупругих напряжений и к механическому разрушению диэлектрика в том случае, когда эти напряжения превосходят предел прочности материала. Пробивные напряжения при этой форме пробоя зависят от температуры и также определяются конструкцией изделия и условиями его применения.

4. Электрохимический пробой (электрохимическое старение) - длительный процесс снижения электроизолирующих свойств материалов, сопровождающийся изменением его химического состава и приводящий в конечном счете к тепловому пробою.

Нарушение электрической прочности керамики, представляющей собой многофазную систему с обязательным наличием газовой фазы (пористостью), имеет определенные особенности. Как правило, пробивные напряжения при электрической форме пробоя (электрическая прочность) для керамики ниже, чем для однородных диэлектриков - монокристаллов или стекол. В табл.2.8 приведены значения электрической прочности при напряжении постоянного тока для ряда диэлектриков - монокристаллов и стекол в сопоставимом диапазоне толщин образцов - 0,5 … 1,5 мм.

Таблица 2.8

Электрическая прочность монокристаллов и стекол при напряжении постоянного тока

Наименование материала	Электрическая прочность, МВ/м	Источник информации
LiF	310	[17]
NaCl	150	[17]
KCl	100	[17]
KBr	70	[17]
Слюда	500 … 600	В тонких слоях $\sim 10^{-4}$ см [17]
Кварц	500 … 600	[17]
Плавленый кварц	600 … 700	[17]
$LiNbO_3$	27	Данные автора
$LiTaO_3$	20	Данные автора
Силикатно-щелочное стекло	300 … 500	[18]
Оконное стекло	170	[17]

Данные по электрической прочности некоторых керамических материалов для конденсаторов представлены в табл.2.9.

Таблица 2.9

Электрическая прочность конденсаторной керамики (толщина образцов 1 - 1,5 мм) по данным [25-28]

Наименование материала	Основная кристаллическая фаза	Электрическая прочность, МВ/м	ε при 20°С
Т-250	$SrTiO_3$	10 ... 17	260
Т-150	$CaTiO_3$	15 ... 20	150
Т-80	TiO_2 рутил	10 ... 15	80
ТЛ/0	$LaAlO_3$ - $CaTiO_3$ тв. р-р	20 ... 25	39
СТ/+33	$CaSnO_3$ - $CaZrO_3$ - $CaTiO_3$ тв. р-р	16 ... 30	17
ЦМ-1	Цельзиан $BaO.Al_2O_3.2SiO_2$	30 ... 40	6,5
Ф-58	Форстерит $2MgO.SiO_2$	30 ... 35	7
С-79	α-Al_2O_3 корунд	30 ... 45	9,5
Т-2000	$BaTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ тв. р-р	6 ... 8	2200
ВС-1	$BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ тв. р-р	5 ... 6	12 000... 14 000
БЦН	$BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ тв. р-р	4 ... 6	18 000... 20 000

Сопоставление данных табл.2.8 и 2.9 показывает, что керамические материалы имеют, вообще говоря, более низкую электрическую прочность по сравнению с однородными диэлектриками - монокристаллами и стеклами. Одной из причин пониженной электрической прочности керамики является ее пористость.

Влияние пористости на пробивное напряжение диэлектрика можно оценить по рассмотрении модели этого диэлектрика, содержащего воздушное включение - пору (рис.2.27) [17]. Можно приближенно считать, что напряженность поля, при которой возникают разряды в поре, составляет при нормальном давлении воздуха в поре и не слишком малом размере поры около 33 МВ/м, что значительно ниже напряжения пробоя твердых тел (табл.2.8). Поэтому пробивная напряженность поля в поре при подаче высокого напряжения на образец будет достигнута раньше, чем в твердой фазе. Когда напряжение на поре примет значение, равное пробивному, произойдет пробой газа в поре; заряд, накопившийся на ее поверхности, нейтрализуется, и напряжение на поре упадет. После прекращения разряда емкость поры вновь будет заряжаться, и ситуация повторится. Таким образом, даже при подаче постоянного напряжения разряд будет иметь периодический характер. Разряды в порах уменьшают общую эффективную толщину

твердой фазы диэлектрика и тем самым провоцируют повышенное падение напряжения на твердой фазе, что способствует ее более раннему пробою. Исходя из схемы рис.2.27 можно заключить, что на переменном токе падение напряжения на поре и на твердой фазе соотносятся, как

$$\frac{U_п}{U_т} = \frac{C_т}{C_п} = \frac{\varepsilon_т h_п}{\varepsilon_п h_т} = \frac{\varepsilon_т h_п}{h_т}, \qquad (2.38)$$

считая $\varepsilon_п$=1 и принимая равными площади поры и столбика твердой фазы. Отсюда получаем напряженность поля в поре равной

$$E_п = \frac{U_п}{h_п} = E_т \varepsilon_т, \qquad (2.39)$$

т.е. напряженность поля в поре тем выше, чем выше диэлектрическая проницаемость твердой фазы.

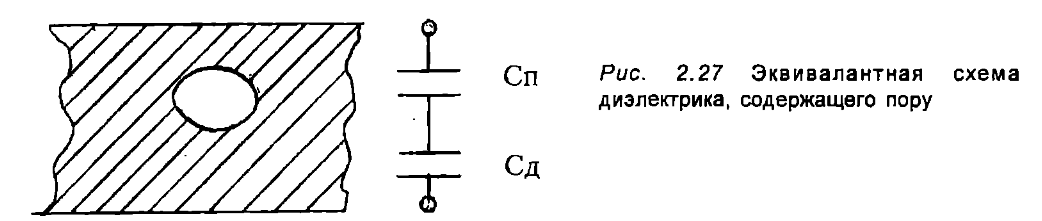


Рис. 2.27 **Эквивалантная схема диэлектрика, содержащего пору**

При высокочастотном напряжении в порах при разрядах может выделяться значительное количество тепла, что должно привести к сильному разогреву диэлектрика вблизи поры и образованию больших градиентов температуры на границе диэлектрик - пора. Этот перепад температуры вызывает термические напряжения, которые могут привести к растрескиванию керамики вблизи поры и тем самым к пробою образца. Этот вид пробоя, строго говоря, не является чисто электрическим [25].

Вышеприведенные взгляды на влияние пористости на электрическую прочность керамики справедливы только при наличии в керамике довольно крупных пор, размером ≈100 мкм и более. В очень тонких слоях воздуха пробой происходит при повышенных напряженностях поля (для однородного поля), сравнимых с электрической прочностью твердой фазы, табл.2.10[17].

Таблица 2.10

Пробивная напряженность поля для воздуха в тонких слоях

Толщина промежутка, мкм	100	50	20	10	5
$E_{пр}$, МВ/м	10,2	13,6	23,6	40,0	70,0

В случае пор малых размеров возрастает роль неоднородностей структуры керамики в перераспределении напряжений по образцу, что видно на примере выражения (2.39). Из этого выражения и из данных табл.2.9 можно сделать заключение, что электрическая прочность керамики тем выше, чем меньше ее диэлектрическая проницаемость. Однако, прямой корреляции между величинами ε и $E_{пр.}$ нет, о чем свидетельствуют, в частности, результаты исследования температурной зависимости электрической прочности $BaTiO_3$ (рис.2.28,[17]). Убедительно показано, что в области фазового перехода титаната бария в сегнетоэлектрическое состояние, где имеется острый максимум в зависимости ε(T)(рис.2.1), не наблюдается каких-либо особенностей в

температурной зависимости пробивных напряжений. Она идентична для $BaTiO_3$ и для $SrTiO_3$, не имеющего диэлектрических аномалий в исследованном температурном интервале.

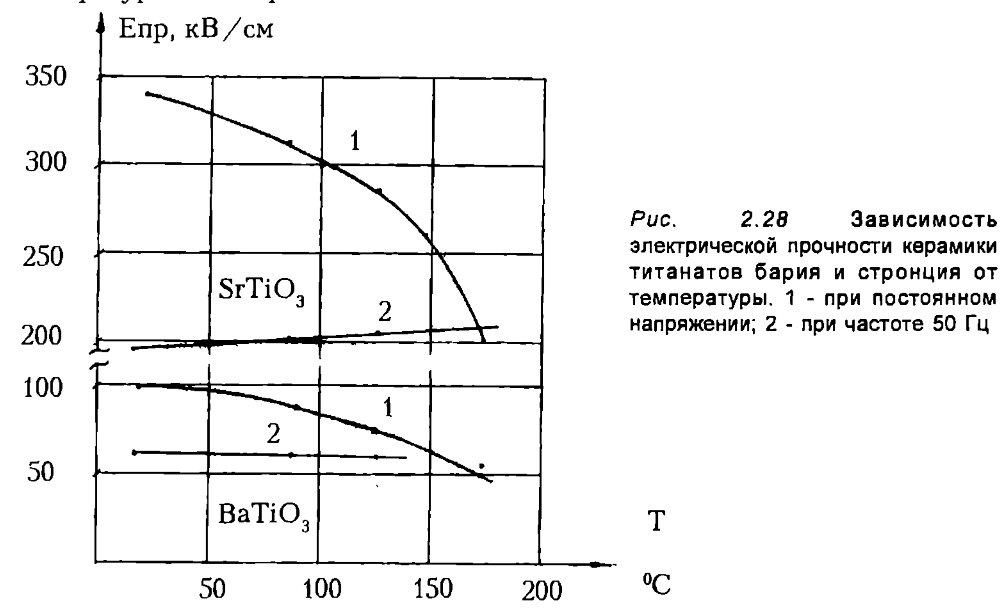


Рис. 2.28 **Зависимость электрической прочности керамики титанатов бария и стронция от температуры. 1 - при постоянном напряжении; 2 - при частоте 50 Гц**

Автором совместно с М.Б.Листошиной и Н.А.Штурбиной была исследована температурная зависимость электрической прочности сегнетокерамических материалов БКИ (основа - твердый раствор $BaTiO_3$ - $CaSnO_3$), СБ (основа - твердый раствор $(Sr,Bi_{2/3},Ba)TiO_3$) и Т900 (основа - твердый раствор $(Sr,Bi_{2/3})TiO_3$) в интервале температур 77,3 - 373 К и напряженностей электрического поля 0÷30 МВ/м. Эти материалы имеют сходную мелкокристаллическую структуру черепка, температуры максимумов их диэлектрической проницаемости - точки Кюри - составляли соответственно 275, 200 и 190 К, а значения диэлектрической проницаемости в максимуме - 11180, 4100 и 1500. В результате исследования было показано, что, независимо от положения точки Кюри материалов, их пробивные напряженности поля не имеют каких-либо особенностей вблизи точки Кюри (рис.2.29).

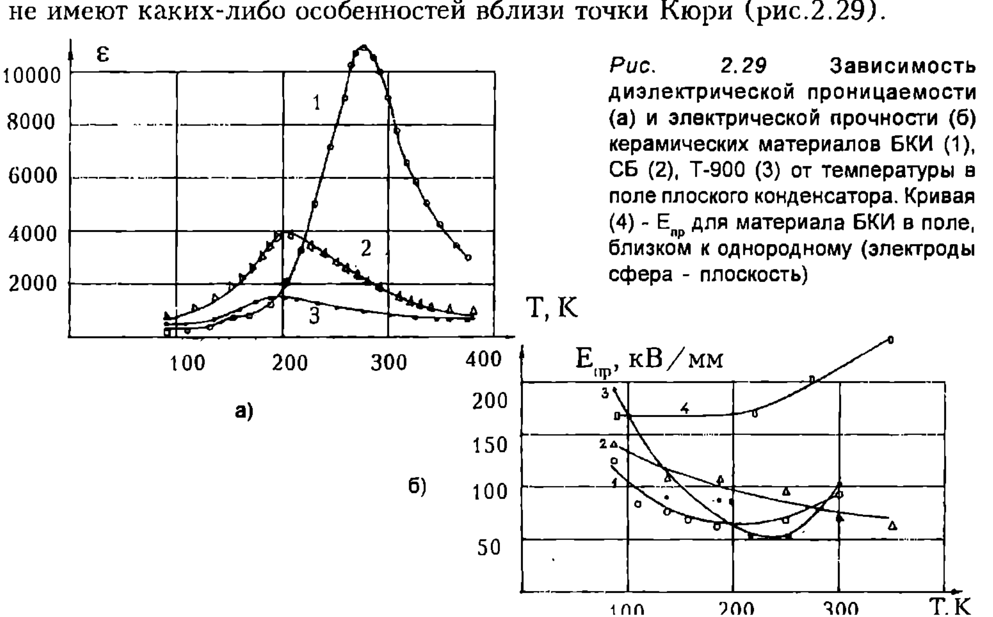


Рис. 2.29 **Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электрической прочности (б) керамических материалов БКИ (1), СБ (2), Т-900 (3) от температуры в поле плоского конденсатора. Кривая (4) - $E_{пр}$ для материала БКИ в поле, близком к однородному (электроды сфера - плоскость)**

В этой связи более низкие значения электрической прочности материалов с высокой ε следует связывать не с величиной диэлектрической проницаемости как таковой, а с природой этих материалов, представляющих собой сегнетоэлектрики и родственные им соединения кислородно-октаэдрического типа. Предполагается, что для кислородных октаэдров, содержащих ионы переходных элементов, имеющих электронную оболочку благородного газа после отдачи валентных s- и d-электронов, характерны большое число электронных состояний с близкими энергиями и относительно малая ширина энергетической щели между заполненной p- зоной кислорода и d- зоной проводимости [10]. Относительно малая величина этой энергетической щели обусловливает более высокую вероятность перехода электронов в зону проводимости, после чего они могут ускоряться электрическим полем и стимулировать развитие электрического пробоя согласно теориям пробоя, основанным на механизме ударной ионизации.

2.3.2. Тепловой пробой керамических конденсаторных материалов

Тепловой пробой как явление, вызванное разогревом диэлектрика в электрическом поле, имеет место прежде всего при эксплуатации изделий в полях высокой частоты.

Определяющим в механизме теплового пробоя I рода является нарушение теплового баланса, когда активная мощность $P_а=U^2\omega C tg\delta$, рассеиваемая в диэлектрике конденсатора, превышает мощность, отдаваемую изделием в окружающую среду, $P_{отд}=\lambda S(T_д-T_{окр})=\lambda S\Delta T$ (здесь λ - коэффициент теплоотдачи с единицы поверхности изделия, S - площадь поверхности изделия, $T_д$ - температура диэлектрика, $T_{окр}$ - температура окружающей среды). В критическом случае $P_а=P_{отд}$, т.е.

$$U^2\omega C tg\delta = \lambda S\Delta T. \qquad (2.40)$$

Введя понятие реактивной мощности

$$P_p = U^2\omega C = \frac{\lambda S\Delta T}{tg\delta}, \qquad (2.41)$$

заметим, что реактивная мощность конденсатора прямо пропорциональна величине его перегрева под электрической нагрузкой ΔT. Задаваясь предельно допустимой величиной перегрева конденсатора $\Delta T_{доп}$, можно определить значение допустимой реактивной мощности $P_{p\,доп} = \dfrac{\lambda S\Delta T_{доп}}{tg\delta}$. Смысл термина "допустимая реактивная мощность" заключается в том, что для конденсатора заданной емкости C можно найти такую комбинацию напряжения U и частоты, при которой диэлектрик конденсатора не будет перегреваться сверх допустимых значений.

Однако, пробой диэлектрика может происходить вследствие его нагрева в высокочастотном поле и без нарушения теплового баланса, при $P_а < P_{отд}$. Представим себе диэлектрик в виде бесконечной пластины толщиной 2h. При нагреве такой пластины в электрическом поле максимальная температура $T_{макс}$ будет в центре пластины. Расширение более нагретых средних слоев пластины приводит к тому, что они находятся в состоянии сжатия, а наружные, более холодные, в состоянии растяжения. Напряжения, возникающие при этом в диэлектрике, рассчитаны в работах [25,29,30]. Распределение температуры по толще диэлектрика имеет параболический характер (рис.2.30). На этом же рисунке показана эпюра напряжений, сжимающих в центре

пластины и растягивающих - на ее краях. Максимальное растягивающее усилие определяется выражением:

$$\sigma_{max} = \frac{Y}{1-\mu}\alpha(T_{п} - T_{п}), \qquad (2.42)$$

где α - коэффициент термического расширения, Y - модуль Юнга, μ - коэффициент Пуассона, $T_{п}$ - температура слоя, где $\sigma=0$, $T_{п}$ - температура поверхности пластины. Рассчитав перегрев пластины в зависимости от электрической нагрузки, получим

$$\sigma_{max} = \frac{\varepsilon f \, tg\delta \, E^2 h^2 \alpha Y}{3K(1-\mu)}, \qquad (2.43)$$

где K - коэффициент теплопроводности.

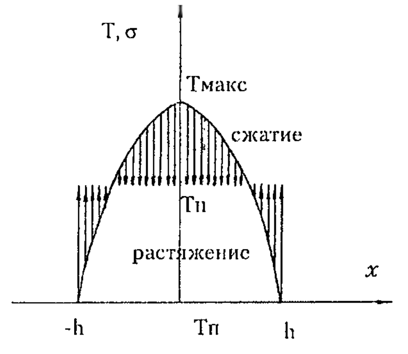


Рис. 2.30 Распределение температуры по толще диэлектрика в виде бесконечной пластины, нагретой в электрическом поле

Если напряжение σ_{max} превышает предел прочности диэлектрика, то происходит его разрушение - растрескивание, раскалывание (рис.2.31).

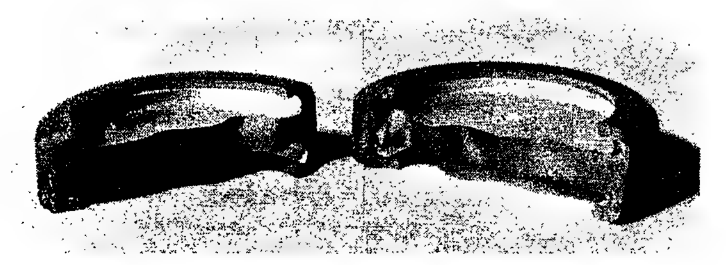


Рис. 2.31 Вид расколовшегося образца

2.3.3. Разряд по поверхности диэлектрика

Под разрядом по поверхности диэлектрика понимается пробой воздушного промежутка вблизи поверхности диэлектрика. Как правило, в этом случае пробивные напряжения ниже, чем для воздушных промежутков в отсутствие диэлектрика при их равных размерах и прочих одинаковых условиях. Рассмотрим некоторые черты этого явления для керамических диэлектриков.

В однородном поле при напряжении постоянного тока и низкой относительной влажности окружающего воздуха наблюдается значительная разница в разрядных напряжениях для керамики с относительно низкими и относительно высокими значениями диэлектрической проницаемости (рис.2.32). В неоднородном поле принципиально характер этой зависимости не меняется, однако влияние диэлектрической проницаемости материала керамики более четко выражено (рис.2.33).

Предполагают [17], что в случае материалов с высокой диэлектрической проницаемостью трудно избежать таких микронеоднородностей поверхности образцов, которые искажают картину поля и делают его практически

неоднородным. Представляется, однако, что причина снижения напряжений поверхностного разряда у материалов с высокой диэлектрической проницаемостью та же, что и в случае электрического пробоя (п.2.3.1), и связана с присущей этим материалам большей электропроводностью. В таком случае неизбежные для керамики неоднородности поверхности (границы кристаллов и блоков, включения и др.) при подаче электрического поля вызывают перераспределение зарядов и локальные повышения напряженности поля, облегчающие ионизацию и пробой воздушного промежутка. Этот взгляд согласуется как с данными о поверхностном разряде в неоднородном поле (рис.2.33), так и с данными о влиянии влажности воздуха на напряжение поверхностного разряда (рис.2.34). В последнем случае показано, что резкое снижение разрядного напряжения при повышении относительной влажности воздуха вызвано образованием на поверхности диэлектрика сплошных пленок влаги. В этом случае в сильном электрическом поле происходит перемещение зарядов, накопление их у электродов и как следствие - нарушение однородности поля. Таким образом, поверхностный разряд происходит в действительности в неоднородном поле, и

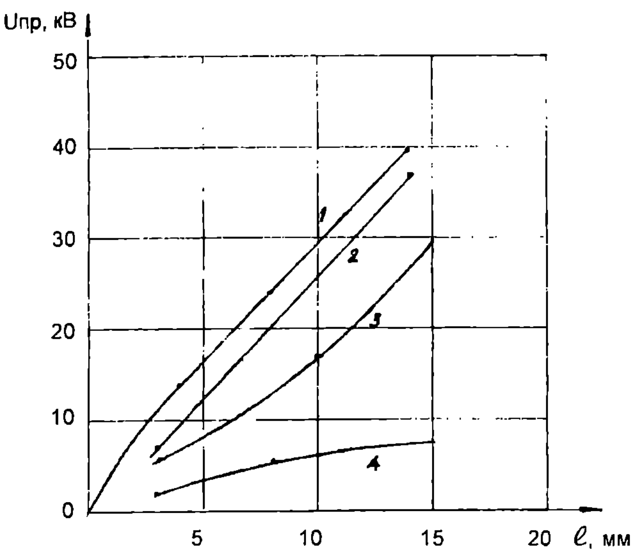


Рис. 2.32 Зависимость напряжения поверхностного разряда от высоты образцов керамических материалов между электродами Роговского при постоянном напряжении.
1 - пробой воздуха, 2 - $MgTiO_3$, 3 - $CaTiO_3$, 4 - $BaTiO_3$.

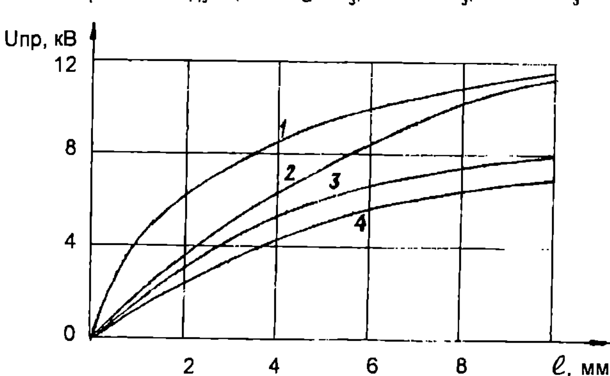


Рис. 2.33 Зависимость напряжения поверхностного разряда для плоских образцов из разных материалов при постоянном напряжении в неоднородном поле.
1 - пробой воздуха, 2 - $MgTiO_3$, 3 - $CaTiO_3$, 4 - $BaTiO_3$.

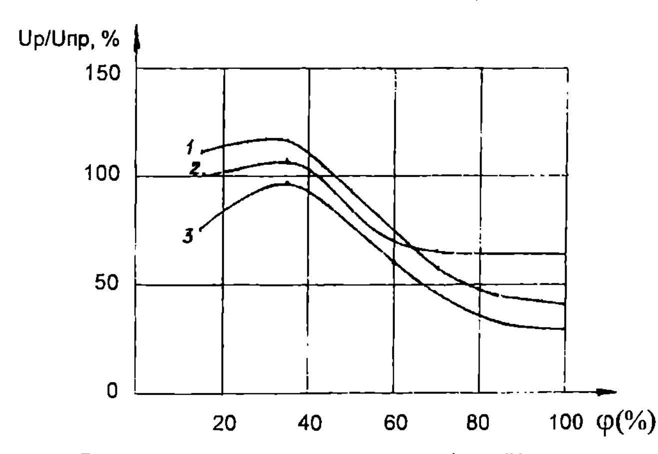


Рис. 2.34 Зависимость отношения Uразр/Uпр от относительной влажности воздуха для плоских образцов из различных материалов при постоянном напряжении (неоднородное поле).
1 - $CaTiO_3$, 2 - $MgTiO_3$, 3 - $BaTiO_3$.

напряжение поверхностного разряда снижается. Из рис.2.34 видно, что для керамики с очень высокой диэлектрической проницаемостью влияние влажности воздуха на $U_{разр}$ выражено значительно слабее. Следовательно, повышение неоднородности поля за счет перезарядки увлажненной поверхности керамики не сказывается на фоне локальных неоднородностей поля. Ввиду небольшой скорости перемещения зарядов снижение напряжения поверхностного разряда с увеличением влажности можно наблюдать при напряжении постоянного тока или при относительно низких частотах.

В неоднородном электрическом поле появляется составляющая напряженности поля, нормальная к поверхности диэлектрика (рис.2.35). В этом случае при переменном напряжении разряду по поверхности предшествуют скользящие разряды, возникающие за счет частичной ионизации воздуха у поверхности диэлектрика. Скользящие разряды имеют вид светящихся нитей, разветвляющихся у концов. Нити способны перемещаться по поверхности. При некотором напряжении скользящие разряды достигают противоположного электрода и возникает дуговой разряд. При постоянном напряжении скользящие разряды не образуются. Возникновению скользящих разрядов и снижению напряжения поверхностных разрядов при переменном напряжении и на высокой частоте способствуют емкостные токи, протекающие по поверхности диэлектрика, благодаря существованию планарной емкости,

$$C_{пл} = \frac{\varepsilon \ell}{1,77 + 2s/h} \qquad (2.44)$$

где s, ℓ -ширина и длина межэлектродного зазора, h - толщина диэлектрика [21].

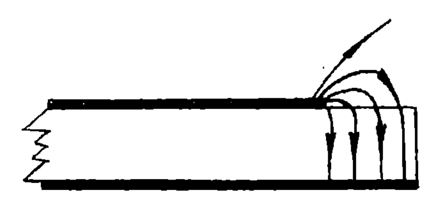


Рис. 2.35 Картина напряженности поля у края плоского конденсатора

Частотная зависимость напряжений поверхностного разряда для керамики с различной величиной диэлектрической проницаемости хорошо видна из табл.2.11 [17].

Таблица 2.11

Зависимость напряжения поверхностного разряда на керамических материалах с различными величинами диэлектрической проницаемости от частоты в неоднородном поле. Относительная влажность воздуха 30%.

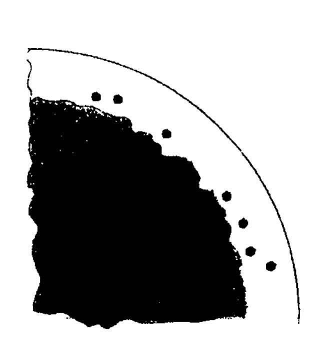
Материалы*	Разрядное напряжение, $кВ_{макс}$ при различных частотах				
	Постоянный ток	50 Гц	136 кГц	450 кГц	1 МГц
Плоские электроды без диэлектрика	9,0	8,0	8,0	8,0	8,0
$MgTiO_3$ (ε=15)	9,5	7,0	6,5	6,25	6,0
$CaTiO_3$ (ε=15)	10	7,5	6,75	6,75	4,75
СВТ (ε=750)	9,0	5,5	4,0	4,0	3,5
$BaTiO_3$ (ε=1500)	8,0	4,5	2,5	-	-

* Образцы имели одинаковую толщину 3,9 мм и электроды диаметром 1,6 - 2,3 мм.

2.3.4. Мерцание емкости конденсаторов

К явлению поверхностного разряда примыкает эффект мерцания емкости конденсаторов. Так называют внезапные скачкообразные изменения емкости конденсаторов на незначительную величину при их эксплуатации. У потребителя конденсаторов эффект мерцания проявляется в том, что в приемной аппаратуре высокого класса возникают шумы и трески, а в генераторе, в контур которого включен мерцающий конденсатор, возникают неожиданные скачки частоты, достигающие 10 - 100 Гц и более. Этот эффект наблюдается в конденсаторах различных типов - керамических, слюдяных, стеклоэмалевых и других, имеющих в качестве электродов металлические слои, нанесенные методами вжигания или распыления. Мерцание емкости не связано непосредственно с ионизационными процессами на поверхности диэлектрика, но имеет сходные причины [18].

При осмотре посеребренной поверхности керамики можно обнаружить участки малой толщины с обособленными частицами металла, рис.2.36. На рис.2.37 показана эквивалентная схема мерцающего конденсатора. На рисунке C_0 - емкость основной части конденсатора, C_1 - емкость, образованная обособленным островком металла, C_2 - планарная емкость между островком металла и основной частью металлизации. Состояние конденсатора до и после акта мерцания условно показано ключом К. В исходном состоянии емкость C_1 подключена к основной емкости через планарную емкость C_2 (положение ключа К). Если в результате ионизационного процесса или автоэлектронной эмиссии емкость C_2 пробьется, то емкость C_1 окажется подключенной к основной емкости C_0 через резистор R, эквивалентный сопротивлению разрядного промежутка (положение ключа K_2). При этом общая емкость конденсатора возрастает, возрастает и tgδ. После прекращения разряда емкость C_1 может быть подключена к основной уже через параллельную цепь C_2-R , что вновь приведет к изменению полного сопротивления всей цепи. Такой процесс может возникнуть то на одном, то на другом обособленном островке металлизации, и поэтому изменения емкости носят беспорядочный, хаотичный характер.



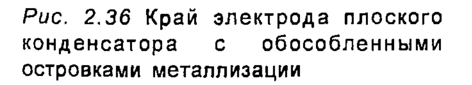


Рис. 2.36 Край электрода плоского конденсатора с обособленными островками металлизации

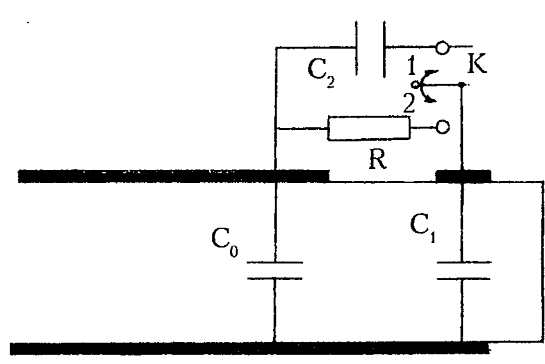


Рис. 2.37 Эквивалентная схема мерцающего конденсатора

В настоящее время эффект мерцания емкости конденсаторов в его классической форме встречается редко вследствие совершенствования технологии металлизации диэлектрика, исключающей образование обособленных островков металла, и вследствие общего снижения уровня номинальных напряжений конденсаторов наиболее массовых конструкций.

Однако, нередки случаи беспричинного, казалось бы, возрастания tgδ конденсаторов после их испытаний на электрическую прочность или после измерения сопротивления изоляции, если последние проводятся при повышенных напряжениях. При этом возможно отсутствие заметного изменения емкости конденсаторов или даже ее некоторое уменьшение. Причиной таких эффектов являются процессы подключения или отключения обособленных островков электродов, а в случае многослойных конденсаторов - и отдельных слоев (секций). Подключение обособленных участков через сопротивление R вызывает увеличение tgδ и некоторое возрастание емкости (рис.2.37). Если какой-либо из участков или слоев был первоначально подключен к основной емкости посредством тонкого "мостика" металлизации, то этот "мостик" может перегореть вследствие прохождения больших токов заряда или разряда конденсатора при испытаниях. В итоге "слабый" участок будет соединен с основной емкостью через переходное сопротивление R, что приведет к росту tgδ и уменьшению общей емкости.

2.3.5. Долговременная электрическая прочность керамических диэлектриков (электрохимическое старение)

2.3.5.1. Электрохимическое старение

При длительной эксплуатации керамических диэлектриков в электрическом поле наблюдается медленное, постепенное снижение их сопротивления изоляции, сопровождающееся изменениями состава образцов и приводящее при неблагоприятных условиях их эксплуатации к их пробою. Следует различать процесс постепенного снижения сопротивления изоляции и последующего пробоя, происходящий при постоянном напряжении, - электрохимическое старение - и разрушение диэлектрика в сильном электрическом поле высокой частоты, приводящее к неравномерному нагреву диэлектрика и термическим механическим напряжениям. В последнем случае наблюдается разрушение вследствие "усталости" керамической изоляции при напряжениях, меньших напряжения теплового пробоя II рода.

Для большинства керамических конденсаторов определяющими являются процессы электрохимического старения.

Различают три случая электрохимического старения керамических диэлектриков.

1. Снижение электроизолирующих свойств вследствие миграции материала электрода по поверхности керамики. Этот процесс происходит при повышенных значениях влажности окружающего воздуха в области положительных температур (по Цельсию). Впервые он был замечен при анализе отказов керамических изоляторов при напряжениях, далеких от пробивных, в морской аппаратуре, эксплуатировавшейся в тропическом климате. Электроды изоляторов выполнялись из возжженного серебра.

Вследствие гидрофильности поверхности керамики, на ней образуется во влажной среде тонкая пленка влаги, в которой серебро электрода незначительно гидролизуется с образованием AgOH. При подключении изделия в цепь постоянного тока происходит электролиз AgOH, в результате которого на катоде осаждаются частицы металла Ag. Осажденные частицы металла искажают электрическое поле на поверхности изделия, в результате чего к уже образовавшемуся выступу на катоде направляются все новые и новые частицы серебра, образующие своеобразные дендриты (рис.2.38). Распространение дендритов серебра до анода приводит к пробою по поверхности изолятора или конденсатора.

Процесс электромиграции серебра по поверхности диэлектрика

происходит только на постоянном напряжении. Применение металла электрода, не подверженного гидролизу, например Pt и Pd, не приводит к миграционным процессам. Миграции серебра по поверхности не происходит, если устранить прямое соприкосновение серебросодержащего электродного покрытия с влагой, в частности, путем сплошного облуживания электрода, защиты межэлектродных промежутков влагостойким компаундом или глазурью.

2. Уменьшение сопротивления изоляции и последующий пробой вследствие катионной электропроводности диэлектрика с носителями заряда - катионами металлов, входящих в его состав. Подобно предыдущему случаю, процесс катионной электропроводности приводит к распространению металла от анода в толщу керамики, что ведет к ее пробою при сравнительно невысоких напряжениях. В ряде случаев, например, в щелочно-галоидных кристаллах и стеклах, металл распространяется в виде дендритов. Ионная электропроводность кристаллов, стекол и керамики достаточно хорошо изучена [2,18,31,32]. Известно, что наибольший вклад в ионную электропроводность вносят легкие щелочные катионы - Li^+ и Na^+. При этом электропроводность стекол выше, чем кристаллов, вследствие более разрыхленной структуры стекол, облегчающей электроперенос ионов. Носителями заряда могут быть и другие катионы, например Mg^{2+}, Zn^{2+} [31,33]. Исследования электропроводности и старения керамических материалов при высоких температурах, при которых заметен электроперенос ионов, показали, что в установочной керамике (ультрафарфор, стеатит и другие), имеющей значительное количество стеклофазы, при температурах выше 200°C перенос заряда осуществляется в основном ионами Na^+. В случае титаносодержащей керамики катионная проводимость наблюдалась исключительно за счет примесных ионов Na^+, входящих в стеклофазу [31]. В конденсаторной стеклокерамике, кристаллическую фазу которой составляют титаносодержащие и ниобийсодержащие диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, а стеклофазу - стекло, содержащее оксиды бора, цинка, свинца, электрохимическое старение происходит вследствие ионной электропроводности (перенос заряда ионами Mg^{2+} или Zn^{2+}) с прорастанием дендритов. На рис.2.39 показано, как снижается сопротивление изоляции стеклокерамики за счет электропереноса Zn^{2+} [33].

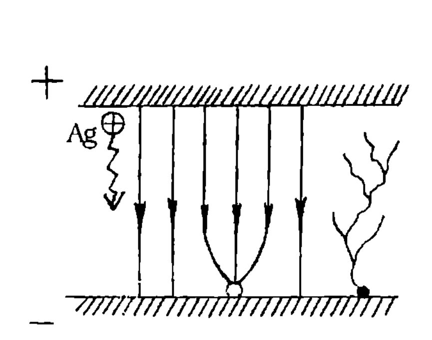


Рис. 2.38 Схема образования дендритов серебра на поверхности изолятора

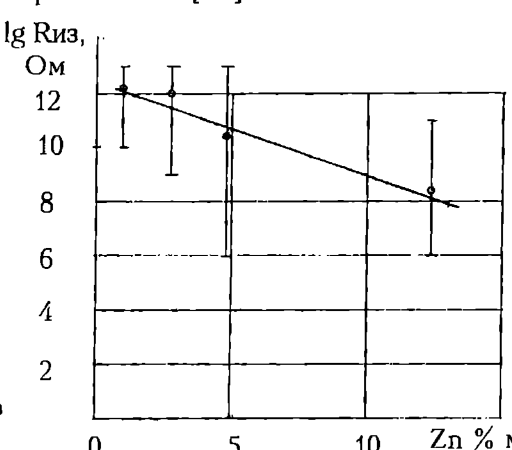


Рис. 2.39 Сопротивление изоляции стеклокерамических конденсаторов, измеренное после испытаний в режиме U = 40 В, E = 1,6 кВ/мм, T = 150°C в течение 1000 час при различном содержании оксида цинка в стеклофазе

Особо следует остановиться на миграции серебра в толщу керамики с электродами из возжженного серебра - наиболее распространенного металла электрода керамических конденсаторов. Многими исследованиями было показано, что серебро распространяется вглубь керамических материалов, содержащих стеклофазу, - ультрафарфора, радиофарфора, магнезиальной шпинели, стеатита. Процесс миграции серебра в эту керамику заметен при испытаниях в условиях температуры 100 -150°С в течение нескольких тысяч часов, он значительно интенсифицируется при повышении температуры до 300°С и более. Миграция серебра под действием электрического поля в керамику, не содержащую стеклофазы, не обнаружена [31]. Оговоримся при этом, что речь идет об интервале температур ниже 150 -200°С, близком к рабочему интервалу температур конденсаторов.

Таким образом, электрохимическое старение, обусловленное катионной электропроводностью керамических материалов, проявляется в основном в керамике, содержащей стеклофазу, в состав которой входят катионы щелочных металлов, а также двухвалентные катионы малого размера.

Этот механизм старения наиболее сильно проявляется при высоких температурах - 150°С и более. С целью его исключения необходимо соответствующим образом выбирать состав керамики, предусматривая прежде всего отсутствие легких щелочных ионов в ее стеклофазе.

3. Уменьшение со временем сопротивления изоляции керамики на основе титанатов, цирконатов, ниобатов и других соединений, которым свойственна электронная проводимость и полностью отсутствует катионная проводимость. Этот процесс также происходит только при воздействии постоянного напряжения. Он имеет наибольшее значение для современной конденсаторной керамики и во многом определяет надежность и срок службы керамических конденсаторов.

При электрохимическом старении оксидных диэлектриков с электронной проводимостью наблюдается своеобразная зависимость тока от времени (рис.2.40). Эта зависимость определяет 4 этапа старения: на I этапе наблюдается незначительное изменение тока в течение времени эксплуатации, на II этапе ток через конденсатор резко возрастает по степенному закону $i=At^{B}$. Рост тока замедляется на III этапе; IV этап характеризуется новым увеличением тока, которое, как правило, завершается саморазогревом образца и его тепловым пробоем. Интенсивность старения повышается при возрастании напряженности электрического поля и температуры эксплуатации или испытаний изделия. На рис.2.40б представлены зависимости плотности тока через образец от времени $j(\tau)$ для некоторых соединений - основ конденсаторной керамики [34]. Процесс старения сопровождается окрашиванием диэлектрика, которое происходит, начиная со II этапа старения, распространяясь от катода. Изменения, происходящие в процессе старения, на I и II этапах являются обратимыми, т.е. при определенных условиях могут быть регенерированы те диэлектрические свойства, которые диэлектрик имел до старения.На рис.2.41 представлены зависимости электропроводности образца титаносодержащей керамики Т-80 от времени испытаний при Т=180°С и Е=8 кВ/см. После отключения поля электропроводность образца вначале скачкообразно уменьшилась, а затем медленно достигла исходного значения (температура испытания при этом поддерживалась равной 180°С). При повторном включении напряжения процесс старения возобновился от исходного значения. Регенерация происходит также при смене полярности приложенного напряжения. При длительном воздействии напряжения измененной полярности процесс старения возобновляется (с переменой

направления тока) (рис.2.43). Регенерация свойств диэлектрика в поле противоположной полярности приводит к тому, что старения не происходит на переменном напряжении. Если старение достигло III или IV этапов, то полной регенерации свойств образцов не наблюдается.

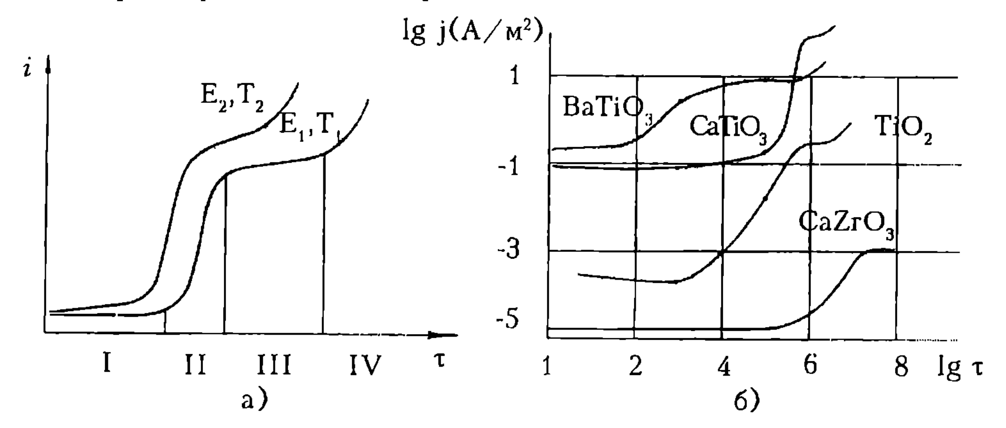


Рис. 2.40 а) Схематическая зависимость тока от времени при электрохимическом старении диэлектриков с электронной проводимостью. б) Зависимость плотности тока от времени при старении различных диэлектриков (Тисп = 180°С)

Электрохимическое старение диэлектриков с преимущественно электронной проводимостью имеет сложную природу, однако причиной этого процесса является присущая им незначительная доля анионной проводимости (кислород в случае оксидной керамики, ионы галогенов в случае щелочно-галоидных кристаллов). Наиболее подробно изучено старение диоксида титана, который следует считать модельным материалом для анализа и понимания физики электрохимического старения титанатов, ниобатов, цирконатов и других родственных им сложных оксидов.

При сравнительно невысоких температурах (менее 200-250°С) для двуокиси титана показано отсутствие катионной проводимости и наличие крайне незначительного переноса в электрическом поле анионов O^{2-} [35]. Учитывая этот экспериментальный факт, можно проследить электронный механизм старения, изложенный здесь в самых общих чертах, согласно [36].

На I этапе старения ионы кислорода, движущиеся к аноду, оставляют вакансии, которые удерживаются в прикатодной области внешним электрическим полем и создают условия для инжекции электронов. Инжекция электронов с катода приводит к возрастанию тока через образец на II этапе старения. При инжекции носителей заряда одного знака (монополярной инжекции) образец обогащается носителями только этого знака; они вводятся через один из контактов, в то время как через второй контакт, необходимый для образования токовой цепи в образце, носители противоположного знака не поступают. Вследствие этого электронейтральность образца нарушается, он заряжается. Поле образующегося пространственного заряда препятствует вхождению в образец последующих порций носителей. Поэтому ток, протекающий при монополярной инжекции, является током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ). Часть инжектированных носителей может быть захвачена в образце локальными уровнями прилипания - ловушками носителей заряда, образованными примесными атомами или другими дефектами. Захваченные носители, не давая вклада в инжекционный ток, увеличивают пространственный заряд и еще более ограничивают инжекцию.

Установление полного ТОПЗ и есть окончание II этапа и начало III этапа старения; ток, протекающий на III этапе старения, ограничен пространственным зарядом и поэтому остается неизменным в течение некоторого времени.

Инжекционный характер тока, протекающего на II и III этапах старения, объясняет явления регенерации свойств керамики (рис.2.41 и 2.42). Скачкообразное уменьшение электропроводности после выключения внешнего поля вызвано прекращением инжекции электронов, а медленно спадающая часть зависимости $\gamma(\tau)$, рис.2.41, вызвана расформовкой слоя вакансий в прикатодной области, которые уже не удерживаются внешним полем.

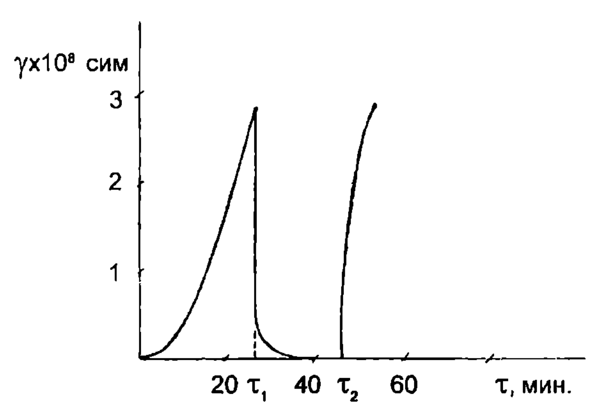


Рис. 2.41 Зависимость электропроводности титаносодержащей керамики Т-80 от времени испытаний (T=180°C, E=8 кВ/мм). τ_1 - момент выключения напряжения, τ_2 - начало повторного старения посла рвгенерации

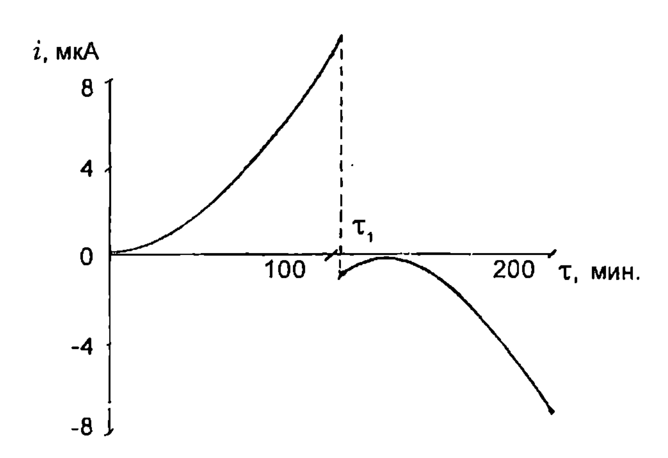


Рис. 2.42 Регенерация электропроводности титаносодержащей керамики при воздействии элактричвского поля противоположной полярности. τ_1 - момент смвны полярности

ТОПЗ, протекающий через образец на III этапе, не исключает продолжающейся формовки слоя прикатодных кислородных вакансий за счет анионной электропроводности; по мере их накопления создаются условия для нового этапа инжекции электронов - IV этапа старения, который, как правило, завершается тепловым пробоем. Общие черты этой модели подтверждаются позднейшими работами [38].

Из сказанного следует, что скорость старения должна определяться скоростью накопления кислородных вакансий вблизи катода, т.е. диффузией кислорода в материале под действием электрического поля. Диффузия ионов кислорода может быть облегчена, в частности, наличием в структуре материала скомпенсированных структурных вакансий кислорода - твердых растворов с вычитанием по кислороду. Показано [35, 36], что добавки к диоксиду титана 0,03% оксидов Ga_2O_3 и Fe_2O_3, приводящие к образованию твердых растворов с вычитанием по кислороду, увеличивают коэффициент диффузии кислорода в 6 раз и, соответственно, значительно повышают скорость старения. В работе [37] исследовано электрохимическое старение твердых растворов титаната бария $Ba^{2+}_{1-x/2}\boxed{Ba}_{x/2}Nb^{5+}_xTi^{4+}_{1-x}O_3$, $Ba^{2+}_{1-x}Bi^{2+}_{2x/3}\boxed{Ba}_{x/3}Ti^{4+}_{1-x}O_3$, с вакансиями в подрешетке бария и $Ba^{2+}Ti^{4+}_{1-x}Mg^{2+}_xO_{3-x}\boxed{O}_x$ с вакансиями в подрешетке кислорода. Оказалось, что скорость старения для второй группы твердых растворов в несколько десятков раз превышает скорость старения, присущую

твердым растворам с вычитанием в бариевой подрешетке.

С другой стороны, даже незначительная добавка (0,01%) Mn в диоксид титана уменьшает коэффициент диффузии кислорода в 20 раз и значительно замедляет старение (рис.2.43, [35,36]). Добавка 0,05-0,1% соединений марганца широко применяется для снижения скорости старения в конденсаторной керамике на основе титанатов. Аналогично, хотя и менее эффективно действие некоторых других высоковалентных добавок - соединений Nb, Ta, V, W [35,38].

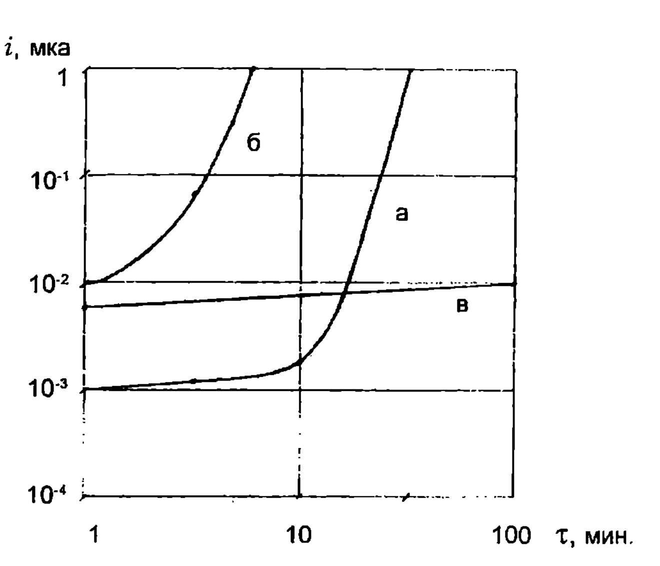


Рис. 2.43 Зависимость тока от времени при старении керамики на основе диоксида титана
а) - чистый TiO_2, б) - TiO_2 с добавкой 0,1% Ga_2O_3, в) - TiO_2 с добавкой 0,1% MnO_2

Экспериментальные данные по электрохимическому старению показывают, что результирующий пробой образцов является тепловым, т.е. он происходит при достижении к моменту пробоя определенной мощности тепловыделения. Опыт показывает также, что для конденсаторов данного типа из одного керамического материала пробои происходят при равных значениях мощности, независимо от времени, которое прошло с момента начала эксплуатации или испытания конденсаторов. Установлено также,что время, необходимое для одной и той же степени "состаренности" конденсаторов (одного и того же значения тока, или электропроводности) при заданном напряжении зависит только от температуры, а при заданной температуре - только от напряжения. Эти факты позволили установить связь срока службы конденсаторов и параметров режима их эксплуатации [34]:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \left(\frac{E_0}{E}\right)^{æ\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} , \qquad (2.45)$$

где τ - срок службы конденсаторов; E, T - напряженность поля и температура эксплуатации (испытаний); χ, E_0, τ_0, T_0 - коэффициенты, определяемые экспериментальным путем. Так, для одной из партий конденсаторов из керамики Т-80 (на основе TiO_2) эти коэффициенты имели следующее значение: τ_0=2,95.10^{-10} час, E_0=2,4.10^7 В/см; χ=1770 К; T_0=2082 К.

В [39] на основе тех же предпосылок установлена аналогичная формула, связывающая сроки службы конденсаторов в двух испытательных режимах:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{U_2}{U_1}\right)^m \exp c\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) , \qquad (2.46)$$

где индексы "1" и "2" относятся к разным режимам эксплуатации конденсаторов, а c и m - коэффициенты. Например, в [39] указано по данным

многочисленных испытаний, что для конденсаторов КТ-1 из рутиловой керамики Т-80 значение "m" составляет от 3,1 до 7,0, а "c" - от $9{,}5.10^3$ К до $20{,}1.10^3$ К.

Исследования пробоя титаносодержащей сегнетокерамики в широком интервале температур и напряженностей электрического поля показали [40], что логарифм срока службы конденсаторов линейно зависит от обратной температуры (рис.2.44), что дает возможность считать

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{W(E)}{kT}, \qquad (2.47)$$

где τ_0 - значение τ, полученное путем экстраполяции зависимости $\lg\tau\ (1/T)$ к значению $T^{-1} \to 0$, а $W(E)$ - энергия активации процесса, зависящая от напряженности поля. Формула (2.47) не противоречит (2.45) и (2.46).

Обращает на себя внимание тот факт, что в области относительно сильных полей начиная с некоторых значений температуры срок службы конденсаторов перестает зависеть от температуры. При этом, чем выше напряженность поля, тем выше температура, ниже которой τ не зависит от Т.

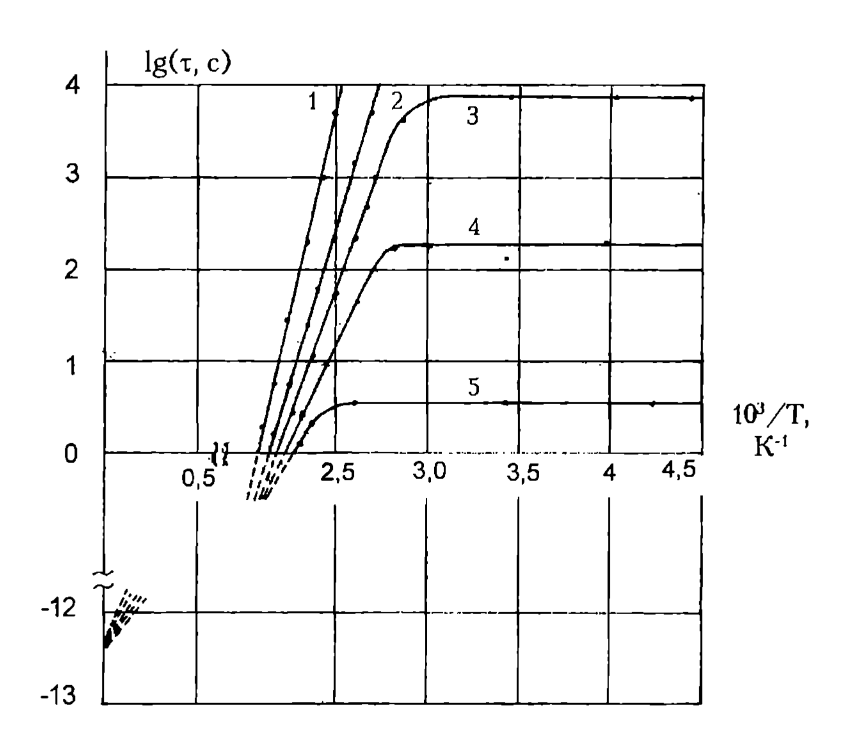


Рис. 2.44 Зависимость логарифма срока службы конденсаторов из керамики ВС-1 (на основе $BaTiO_3$) от обратной температуры. 1 - Е = 2,7 МВ/м; 2 - Е = 5,7 МВ/м; 3 - Е = 9,0 МВ/м; 4 - Е = 11,1 МВ/м; 5 - Е = 14,2 МВ/м

Авторы [40] полагают, что в сильных полях происходит высвобождение электронов проводимости, инициирующих пробой, из ловушек, причем при высоких температурах преобладает термоактивационный механизм Пула-Френкеля, а при низких температурах - туннельный эффект. (Прозрачность для туннелирования электронов через потенциальный барьер любой формы не зависит от температуры и возрастает при увеличении напряженности поля [41]). Чем выше напряженность поля, тем при более высоких температурах туннельный эффект становится преобладающим, и температурная зависимость срока службы пропадает.

Формулы (2.45), (2.46) и им подобные используются в расчетах надежности керамических конденсаторов и в построении моделей прогнозирования характеристик конденсаторов при их эксплуатации [42,43,44,45-48].

Температурные и полевые зависимости срока службы конденсаторов дают возможность установить рабочую напряженность электрического поля в материале диэлектрика и, соответственно, номинальное напряжение конденсатора, при которых последний может эксплуатироваться в течение его срока службы. При этом возможно, что для различных значений крайней положительной рабочей температуры будут установлены различные величины рабочих напряжений конденсатора. Как правило, рабочие напряжения конденсаторов при крайних значениях температуры +125°С и выше уменьшаются (так называемый дерейтинг).

Значения рабочей напряженности поля в диэлектрике, номинальные напряжения конденсаторов и (при необходимости) величина дерейтинга устанавливаются экспериментально.

2.3.5.2. Долговременная электрическая прочность высоковольтных высокочастотных конденсаторов

Устойчивость высоковольтных конденсаторов к тепловому пробою 2 рода (п.2.3.2) определяется не только тем, чтобы возникающие механические напряжения за счет неравномерного разогрева керамики не превышали предела ее прочности, но и временем воздействия напряжения.

Известно, что механическая прочность твердых тел зависит от времени приложения нагрузки [49]. Эту зависимость можно описать формулой

$$\tau = \tau_0 \, e^{(U_0 - \Psi\sigma)/\kappa T} , \qquad (2.48)$$

где τ_0 - минимальное время разрушения твердого тела ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ с), U_0- начальный потенциальный барьер (в отсутствие нагрузки); Ψ - коэффициент, характеризующий степень снижения начального потенциального барьера приложенным напряжением σ.

При практическом применении этого выражения для конкретного материала можно пользоваться упрощенным вариантом формулы:

$$\tau = A e^{-\beta\sigma} , \qquad (2.49)$$

где A и β - постоянные коэффициенты. Подставив в формулу (2.46) выражение (2.41) для $\sigma_{макс}$ и введя понятие удельных активных потерь

$$\gamma_a \, E^2 = \frac{\varepsilon \mathrm{tg}\delta f E^2}{1{,}8.10^{12}} \quad [\text{Вт/см}^3], \qquad (2.50)$$

получим

$$\tau = A e^{-a\gamma_a E^2} \qquad (2.51)$$

При этом коэффициент a для плоского конденсатора, согласно изложенному в п.2.3.2., равен

$$a = \frac{\alpha\beta Y h^2}{3K(1-\mu)} \qquad (2.52)$$

(вспомним, что здесь h - половина толщины диэлектрика). Для стержневой конфигурации конденсатора

$$a = \frac{\alpha\beta Y}{8K(1-\mu)} R^2, \qquad (2.53)$$

где R - радиус стержня; для трубчатого конденсатора

$$a = \frac{\alpha\beta Y}{8K(1-\mu)} \left[R^2 - 3r + \frac{4r^4}{R^2-r^2} \ln\frac{R}{r}\right], \qquad (2.54)$$

где R и r - наружный и внутренний радиусы цилиндра. Коэффициенты А и a можно определить экспериментально, измеряя время жизни конденсаторов при различных электрических нагрузках. Экспериментально полученные значения коэффициентов А и a для группы материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, обладающих близкими значениями механических характеристик, позволяют окончательно установить вид формул для срока службы конденсаторов по критерию теплового пробоя 2 рода [25]:

для плоских конденсаторов

$$\tau = 10^{18} e^{-100h^2\gamma_a E^2} \qquad (2.55)$$

для стержневых конденсаторов

$$\tau = 10^{18} e^{-37R^2\gamma_a E^2} \qquad (2.56)$$

для трубчатых конденсаторов

$$\tau = 10^{18} e^{-37\left[R^2 - 3r + \frac{4r^4}{R^2-r^2} \ln\frac{R}{r}\right] \gamma_a E^2} \qquad (2.57)$$

По формулам (2.55 - 2.57), зная параметры режима эксплуатации конденсатора E и f, характеристики диэлектрика ε и $tg\delta$, можно для заданного срока службы конденсатора рассчитать его размеры, сопоставив их с размерами, определенными по соображениям кратковременной электрической прочности и теплоотдачи конденсатора и в конечном счете выбрать оптимальный вариант конструкции.

2.3.6. Механическая прочность конденсаторной керамики

По условиям применения керамические конденсаторы, как правило, не подвергаются высоким механическим нагрузкам, поэтому внимание механическим характеристикам конденсаторных диэлектриков уделялось значительно меньше, чем их электрическим параметрам. Однако имеются факторы эксплуатации конденсаторов и технологии их производства, которые требуют высоких прочностных характеристик керамики.

К ним относятся, во-первых, термоупругие напряжения, возникающие при эксплуатации высоковольтных высокочастотных конденсаторов, обусловливающие их тепловой пробой 2 рода и определяющие срок службы в полях высокой частоты; во-вторых, термический удар, практически неизбежный при операциях лужения и пайки выводов, а также при монтаже конденсаторов поверхностью (стойкость к термическому удару, в числе прочих факторов, определяется механической прочностью керамики); в-третьих, механические напряжения при эксплуатации конденсаторов, смонтированных поверхностью, возникающие в условиях температурных циклов за счет разницы коэффициентов линейного расширения материалов конденсатора и основания, на котором он крепится. Керамика относится к материалам, характеризующимся хрупким разрушением под действием механических

напряжений, т.е. пределы упругости и пластичности керамики практически совпадают.

Известно, что теоретическое значение предела прочности ионных кристаллов, являющихся основой практически всей конденсаторной керамики, оценивается величиной $\sim 10^6$ кг/см^2. При оценке этой величины исходили из расчета механического напряжения, способного преодолеть силы кулоновского притяжения ионов [50]. Если считать, что разрушение твердого тела происходит, когда энергия упругой деформации превысит энергию, требуемую для образования новой поверхности в месте разрушения образца, то порядок величины разрушающего напряжения определяется формулой

$$\sigma_{P(T)} = \frac{2\gamma Y}{a}, \qquad (2.58)$$

где $\sigma_{P(T)}$ - теоретический предел прочности твердого тела, γ - поверхностная энергия на единицу площади, Y - модуль Юнга, a - межатомное расстояние [51]. Расчеты показывают, что и в этом случае теоретический предел прочности имеет порядок величины $\sim 10^5$ кг/см^2, т.е. величины ~0,1 модуля Юнга. Между тем, прочность реальных кристаллов имеет значения, в сотни и тысячи раз меньшие. То же относится и к керамическим материалам, представляющим собой поликристаллы.

Близкие к теоретическим значения механической прочности достигаются на некоторых образцах монокристаллов, на тонких стеклянных нитях и нитевидных кристаллах, выращенных по специальной технологии.

Классическими являются опыты А.Ф.Иоффе и сотрудников, которыми показано, что при погружении образцов кристаллов каменной соли в воду, растворяющую поверхностный слой кристаллов, их прочность возрастает от 0,05 МПа до 600 МПа. Характерным для испытаний на механическую прочность является большой разброс результатов, полученных, казалось бы, на совершенно одинаковых образцах.

Причина низких значений механической прочности реальных твердых тел и большого разброса значений механической прочности заключается в определяющем влиянии на эту характеристику дефектов структуры, которые имеются в образце. В частности, наибольшее влияние на разрушение твердых тел, согласно теории А.Гриффитса, оказывают микротрещинки, находящиеся как на их наружной поверхности, так и внутри образцов. На краях трещин упругое напряжение резко возрастает - трещины являются концентраторами напряжений. Это краевое "перенапряжение" тем больше, чем больше размеры трещин по отношению к размерам всего образца. Разрушение последнего начинается в тот момент, когда это перенапряжение становится равным теоретической прочности соответствующего материала. При этом среднее напряжение, отнесенное к микроскопической единице площади, может быть весьма мало по сравнению с теоретической прочностью. Расчеты показывают, что если в направлении главной оси трещины длиной ℓ действует нормальное растягивающее напряжение $\sigma_{ср}$, то наибольшее растягивающее напряжение на конце трещины будет равно [51]:

$$\sigma_{макс} = 2\sigma_{ср} \frac{2\ell}{\rho}, \qquad (2.59)$$

где ρ - радиус кривизны края трещины, который в предельном случае равен межатомному расстоянию. Образовавшаяся или имеющаяся в образце трещина будет расти под действием механического напряжения в том случае, когда работа внешних сил будет достаточной для компенсации увеличения энергии

упругой деформации и затраты на поверхностную энергию вновь образующейся поверхности. Поверхностная трещина с глубиной ℓ приведет примерно к той же концентрации напряжений, что и внутренняя трещина длиной 2ℓ. Отсюда следует, что наибольшее влияние на механическую прочность твердого тела оказывают именно поверхностные дефекты. Из формулы (2.59) можно вычислить длину трещин, приводящих к наблюдаемым на практике значениям средних разрушающих механических напряжений. Она составляет единицы микрометров. К числу причин возникновения подобных микротрещин в образцах керамики относят механическое или химическое (коррозия) повреждение поверхности, которого на практике очень трудно избежать. Обычным источником образования микротрещин является различие коэффициентов термического расширения фаз, входящих в состав керамики, что может привести к возникновению напряжений, достаточных для появления микротрещин. Причиной образования микротрещин могут быть также напряжения, возникающие при охлаждении образца от температуры обжига или термические напряжения при эксплуатации изделий, если их величина у поверхности достаточно велика [51].

Роль трещин могут выполнять и поры. Так, при анализе разрушения пьезокерамики на основе $BaTiO_3$ и цирконата-титаната свинца при испытаниях на статический изгиб установлено, что около 85% образцов разрушилось от поверхностных дефектов. Внутренние дефекты, вызвавшие разрушение, располагались на расстоянии не более 0,25 радиуса образца от поверхности. При отсутствии внешних повреждений поверхности к разрушению мелкозернистой пьезокерамики приводят поры различной конфигурации или их группы. Размер дефекта - от 30 до 1000 мкм при наиболее вероятном - 50 мкм [52].

Величина разрушающих напряжений зависит от характера напряжения керамики. Наибольшая прочность - при воздействии напряжений сжатия, наименьшая - при растяжении. В табл.2.12 приведены данные прочности керамических материалов при различных воздействующих напряжениях.

Таблица 2.12

Механическая прочность некоторых керамических материалов

Наименование материала	Основная кристаллическая фаза	Прочность при нагрузках, МПа			Источник информации
		Сжатие	Изгиб	Растяжение	
Высокоглиноземистый УФ-61	Корунд	800	300 - 350	100	[25]
Форстерит Ф-58	Форстерит $2MgO.SiO_2$	250	160 - 200	40	[25]
Титаносодержащий Т-80	TiO_2 рутил	300	80 - 100	46	[25]
Стеатит Б-17	Клиноэнстатит $MgO.SiO_2$	220	130 - 150	47	[25]
Титанат бария	$BaTiO_3$	300 - 450	60 - 80	25	[127]
Пьезокерамика ТБК-3	$BaTiO_3$	330	75	32,5	[127]
Ниобат свинца - бария	Тв. р-р $(Pb, Ba)Nb_2O_6$	300 - 470	62	30	[127]
Пьезокерамика ЦТБС-3	Тв. р-р $Pb(Ti, Zr)O_3$	-	108	36	[44]

На практике механическую прочность конденсаторной керамики характеризуют временным сопротивлением изгибу $\sigma_{изг}$, т.к. испытание на изгиб легко выполнимо, требует изготовления образцов в виде простых форм - брусков или цилиндров.

Рассмотрим связь механической прочности конденсаторной керамики с ее составом и структурой.

Фазовый состав керамики и размеры ее зерен, в соответствии с изложенным выше, должны оказывать непосредственное влияние на ее механическую прочность. Если керамический материал состоит из двух или более фаз с различными коэффициентами термического расширения, то при охлаждении керамики в процессе обжига развиваются напряжения на границах раздела между этими фазами. Это явление наблюдается и у однофазных материалов, если коэффициенты термического расширения кристаллов, составляющих эту фазу, различны в различных кристаллографических направлениях, т.е. если кристаллы анизотропны. Можно показать, что в простейшем случае двух фаз на границе между кристаллами возникают касательные напряжения [51]:

$$\sigma_{кас} = \frac{\frac{\theta_1 Y_1}{1-\mu_1} \cdot \frac{\theta_2 Y_2}{1-\mu_2}}{\frac{\theta_1 Y_1}{1-\mu_1} + \frac{\theta_2 Y_2}{1-\mu_2}} \Delta\alpha \, \Delta T \, d, \qquad (2.60)$$

где θ_1 и θ_2 - объемные концентрации фаз, Y_1 и Y_2 - их модули Юнга, μ_1 и μ_2- коэффициенты Пуассона, $\Delta\alpha$ - разность коэффициентов термического расширения, ΔT - разность температур при охлаждении керамики, d - размер зерен относительно к размеру образца (считая зерна обеих фаз одинаковыми по размеру).

Напряжения, даже при незначительной величине $\Delta\alpha$, могут быть достаточными для образования микротрещин. Из формулы (2.60) следует, что при прочих равных условиях прочность крупнозернистой керамики меньше, чем у мелкозернистой.

Зависимость механической прочности от размера зерен для керамики, содержащей заметное количество стеклофазы (~5%), продемонстрирована на примере высокоглиноземистой керамики УФ-61 и форстеритовой керамики Ф-58 [25]. За счет применения различных технологических приемов изготавливалась керамика с кристаллами разных размеров. Для форстерита при размере кристаллов 5-100 мкм прочность на изгиб не превышает 120 МПа. При более мелких кристаллах (3-25 мкм) прочность достигает 200 МПа. Для керамики УФ-61 (при размерах кристаллов 50-75 мкм) прочность на изгиб составляет 180-200 МПа, а при кристаллах величиной не более 25 мкм ее прочность равна 250-300 МПа.

Для керамики, не содержащей стеклофазы или содержащей очень малое количество ее, основной причиной образования микротрещин является анизотропия кристаллов. Для конденсаторной керамики с минимальным содержанием стеклофазы влияние размера зерен можно видеть на примере керамики ТЛ, основной кристаллической фазой которой является твердый раствор $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ с ромбической элементарной ячейкой структуры перовскита [53]. На рис.2.45 показана зависимость $\sigma_{изг}$ от температуры обжига для одного из керамических материалов системы - ТЛ/-750. При температуре обжига 1350°С прочность образцов понижена вследствие их высокой пористости. Образцы, обожженные при 1400°С, имеют мелкозернистую

структуру с величиной зерна 2-4 мкм, а пористость ~ 4-6%. При температуре обжига 1450-1500°С размер зерен твердого раствора увеличивается до 40-120 мкм, что и приводит к резкому падению механической прочности. Прочность мелкозернистых образцов керамики выше, чем крупнозернистых, даже если возникновения напряжений на границах зерен наблюдаться не будет, т.к. длина микротрещин определяется размером зерна.

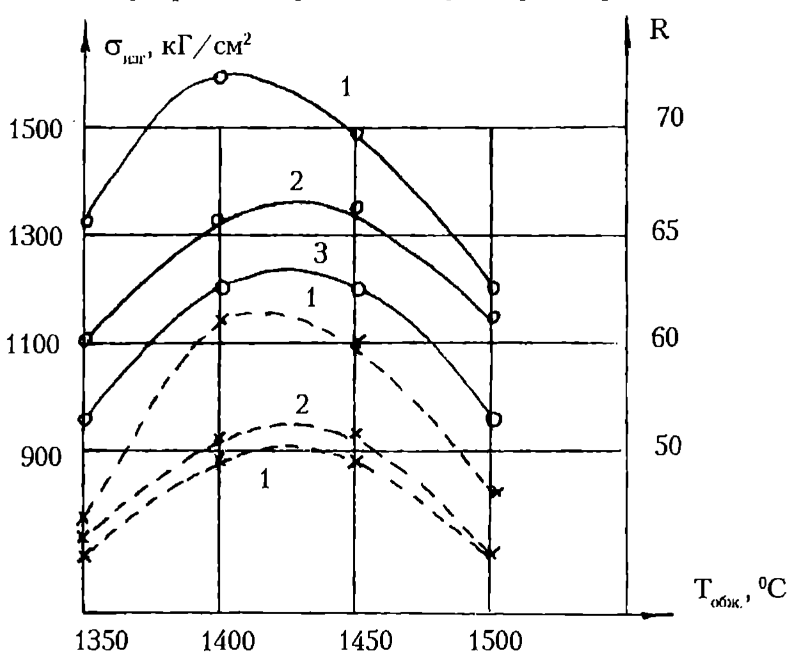


Рис. 2.45 Зависимость предела прочности при статическом изгибе (о - сплошные линии) и критерия термостойкости (х - пунктирные линии) керамики на основе твердых растворов $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$ от температуры обжига образцов. Содержание $LaAlO_3$ в твердом растворе: 1 - 10%; 2 - 40%; 3 - 50% масс

Для сегнетоэлектрических материалов к появлению напряжений на границах кристаллов приводят дополнительно к указанным выше следующие факторы.

1. Анизотропия кристаллов вследствие спонтанной деформации. Для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом эта деформация при температурах в области перехода будет различна для различных кристалликов.

2. Аномалия коэффициента термического расширения в области фазового перехода, как это показано, например, для титаната бария на рис.2.46 (согласно [54]).

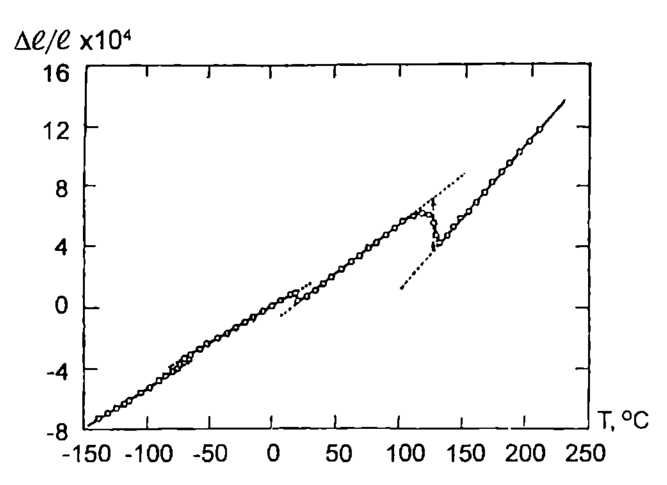


Рис. 2.46 Аномалии коэффициента термического расширения $BaTiO_3$ в области фазовых переходов

В сегнетокерамике внутренние напряжения развиваются как результат стеснения анизотроп-

ной спонтанной деформации отдельного кристаллита окружающим материалом, причем источниками указанного формоизменения кристаллита являются изменения симметрии кристаллической решетки при фазовом переходе и последующая анизотропия коэффициента термического расширения. При этом первый эффект - доминирующий [52].

При воздействии внешних механических напряжений в сегнетокерамических образцах под влиянием концентрации напряжений в окрестности вершины распространяющейся трещины может даже произойти фазовый переход. Так, для $BaTiO_3$ при комнатной температуре фазовый переход из тетрагональной модификации в кубическую может произойти при 1600-2000 МПа [10]. В области сосуществования двух фаз вблизи морфотропной фазовой границы может произойти фазовый переход из одной фазы в другую, как это показано для керамики системы ЦТС (цирконат-титанат свинца) [55].

Изложенное приводит к выводу о том, что механическая прочность сегнетокерамики в параэлектрической фазе выше, чем у керамики в сегнетоэлектрической фазе. Это, естественно, справедливо для материалов со сходным фазовым составом.

Особенности структуры сегнетокерамических конденсаторных материалов приводят к более низким, чем для других видов керамики, значениям ее механической прочности.

В табл.2.13 приведены значения механической прочности различных материалов конденсаторной керамики.

Таблица 2.13

Механическая прочность некоторых конденсаторных керамических материалов при испытаниях на изгиб

Наименование материала	$\sigma_{изг}$, МПа	Основная кристаллическая фаза
УФ-61	300 - 350	α - Al_2O_3 (корунд)
ЦМ-4	120 - 130	$BaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (цельзиан)
Ф-58	160 - 200	$2MgO.SiO_2$ (форстерит)
ТЛ/0	70 - 150	Тв. р-р $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$
ТБНВ	85 - 150	Тв. р-р $Ba(Nd, Bi)_2Ti_4O_{12}$
ТЛ/-750	100 - 450	Тв. р-р $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$
Т-150	100 - 200	$CaTiO_3$
ТВ/-750	60 - 150	Тв. р-р $(Sr, Bi)TiO_3$ - $CaTiO_3$
ВС-2	55 - 95	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ - Nb_2O_5
Т-2000	50 - 100	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$
Т-3000	49 - 60	Тв. р-р $BaTiO_3$ - Nb_2O_5 - Co_3O_4
ВС-1	50 - 100	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $CaZrO_3$
БЦН	49 - 55	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$

Обработка поверхности керамики, уменьшая число трещин или, наоборот, увеличивая их число и изменяя условия роста трещин, оказывает влияние на механическую прочность. По некоторым данным, тщательная обработка (шлифовка) поверхности образцов из радиофарфора увеличивает механическую прочность цилиндрических образцов при испытаниях на сжатие от 150-200 МПа до 550-600 МПа [25]. С другой стороны, данные по

испытаниям пьезокерамики на статический изгиб показывают уменьшение механической прочности образцов после шлифования в среднем на 19% [52]. По-видимому, шлифовка может, в зависимости от характеристик керамики и качества выполнения этой операции, как уменьшать, так и увеличивать число трещин на поверхности и, следовательно, оказывает неоднозначное влияние на величину прочности.

Большое влияние на прочность материала оказывает наличие в окружающей среде поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться, снижая поверхностную энергию тела. При этом должна понижаться и величина механических напряжений, инициирующих рост трещины, т.е. механическая прочность снижается. Поскольку в воздухе всегда есть пары влаги и другие примеси, способные адсорбироваться на поверхности, одной из мер, повышающих прочность керамических изделий, может быть защита их поверхности, например, гидрофобными покрытиями [25] или посредством глазурования. Покрытие глазурью, имеющей коэффициент термического расширения меньший, чем у керамики, приводит к созданию в слое глазури сжимающих напряжений. Поэтому при деформации изгиба растягивающие внешние напряжения вначале должны преодолеть сжимающие напряжения на границе глазурь-керамика, что приведет к общему повышению прочности [25, 51].

В табл.2.14 приведены значения механической прочности керамики, покрытой глазурью, имеющей коэффициент термического расширения $3{,}8.10^{-6}K^{-1}$ (согласно [25]).

Таблица 2.14

Механическая прочность глазурованной керамики

Наименование материала	Коэффициент линейного расширения $\alpha .10^6$, K^{-1}	Механическая прочность на изгиб, МПа	
		неглазурованная керамика	глазурованная керамика
Форстерит Ф-58	10	120 - 140	170 - 200
Стеатит Б-17	6,5	130 - 140	150 - 160
Рутиловая Т-80	9	100 - 120	150 - 190

2.3.7. Термическая стойкость конденсаторной керамики.

Под термической стойкостью (термостойкостью) керамики в настоящем изложении понимают устойчивость керамики к резким изменениям температуры окружающей среды. При более или менее быстрых изменениях окружающей температуры в диэлектрической керамике, вследствие ее малой теплопроводности, различные области имеют неодинаковую температуру. Вследствие этого неодинаково и тепловое расширение этих областей, что приводит к возникновению в керамическом образце механических напряжений. Когда эти напряжения превышают предел прочности керамики, происходит ее разрушение. Если, например, резко охладить керамическую или стеклянную пластину от температуры T_1 до температуры T_2 , то поверхностный слой пластины, если бы он был свободен, сжался бы на величину $\alpha(T_1\text{-}T_2)$, однако этому препятствует остальная масса пластины, которая не успевает охладиться до температуры T_2. Поэтому в поверхностном слое возникает растягивающее напряжение, уравновешенное сжимающими напряжениями во внутренней части пластины. Величина напряжения в поверхностном слое определяется по формуле 2.40 (п.2.3.2). В том случае, когда изменение температуры происходит постепенно, распределение

температуры по толщине пластины является параболическим (рис.2.30), а термическое напряжение определяется формулой

$$\sigma = \frac{Y}{1-\mu} \alpha \Delta T . 0{,}31 \frac{h}{2} \lambda \qquad (2.61)$$

Здесь К - коэффициент теплопроводности, h - толщина пластины, λ - коэффициент теплоотдачи с ее поверхности. Из формул (2.40) и (2.58) можно определить разрушающий перепад температур, если принять $\sigma = \sigma_р$ (предел прочности керамики) и ввести коэффициент формы образца $S_ф$, т.к. реальные изделия по своей форме отличаются от идеальных:

$$\Delta T_{разр} = \frac{\sigma_р (1-\mu)}{Y \alpha} S_ф \qquad (2.62)$$

для быстрого изменения температуры и

$$\Delta T_{разр} = \frac{K\sigma_р (1-\mu)}{Y \alpha} \cdot \frac{1}{0{,}31 \, {}^h/_2 \, \lambda} S_ф \qquad (2.63)$$

для постепенного изменения температуры.

В выражениях (2.62) и (2.63) можно выделить часть, определяемую только свойствами керамики

$$R = \frac{\sigma_р (1-\mu)}{Y \alpha} \quad и \quad R' = \frac{K\sigma_р (1-\mu)}{Y \alpha} . \qquad (2.64)$$

Показатели R и R' называют факторами термостойкости [51], наибольшее значение имеет фактор R, определяющий стойкость к "термическому удару".

Практически для оценки термостойкости керамического материала фактор R определяют расчетным путем по измеренным значениям коэффициентов теплового расширения, упругих постоянных и предела прочности. Соответствующие данные для некоторых керамических материалов приведены в табл.2.15 и на рис.2.45.

Таблица 2.15

Характеристики термостойкости некоторых конденсаторных керамических материалов

№ пп.	Наименование материала	Механич. прочность $\sigma_р$(изг.), МПа	Коэф. термич. расширения $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Коэффициент Пуассона	Модуль Юнга, $Y \cdot 10^{-4}$, МПа	Фактор R	Основная кристаллическая фаза
1	ТЛ/-75	158	9,6	0,252	24,7	51	La AlO_3 - $CaTiO_3$ Тв. р-р
2	ТЛ/-750	120	9,3	0,233	24,4	40	La AlO_3 - $CaTiO_3$ Тв. р-р
3	Т-500	88	10,1	0,293	17,1	35	(Sr, Bi, Ca)TiO_3 Тв. р-р
4	Т-80	107	7,5	0,284	21,2	48	TiO_2 Тв. р-р
5	Т-1000	83	7,1	0,292	13,1	63	$BaTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ Тв. р-р
6	Т-4000А	80	7,3	0,324	12,6	58	$BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ Тв. р-р
7	ВС-2	80	4,6	0,309	12,9	93	$BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ Тв. р-р
8	ВС-1А	95	8,5	0,288	14,4	55	$BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ Тв. р-р
9	БКИ	65	8,0	0,284	13,9	41	$BaTiO_3$ - $CaSnO_3$ Тв. р-р

Практика применения керамических материалов в конденсаторостроении показывает, что имеется определенная корреляция между величиной фактора термостойкости и реальной термостойкостью изделий. Однако эта корреляция справедлива в пределах группы материалов. Так, например, среди несегнетоэлектрических материалов керамика ТЛ/-75, Т-80, несомненно, более термостойка, чем керамика Т-500, а стабильная сегнетокерамика (Т-1000, ВС-2) более термостойка, чем сегнетокерамика группы Н90 (ВС-1А, БКИ).

Для оценки термостойкости керамики при постепенном изменении температуры необходимо знание ее коэффициента теплопроводности. Соответствующие данные приведены в табл.2.16.

Таблица 2.16

Значение теплопроводности для некоторых керамических материалов (для соединений приведены данные их поликристаллических образцов)

Наименование материала или соединения	Основная кристаллическая фаза	К, Вт/м град.
BeO ****	BeO	220,0
Поликор *	Al_2O_3	30,0
Периклаз *	MgO	35,0
Метатитанат магния *	$MgTiO_3$	10,0
Ортотитанат магния *	Mg_2TiO_4	8,0
TiO_2 рутил *	TiO_2 рутил	4,9
ТЛ/-47, ТЛ/0 *	50% $LaAlO_3$ - 50% $CaTiO_3$***	2,8
ТЛ/-750 *	15% $LaAlO_3$ - 85% $CaTiO_3$ ***	3,2
Т-150	$CaTiO_3$	3,7
Титанат бария **	$BaTiO_3$	2,1
Керамика (Ba, Sr)TiO_3 **	Тв. р-р (Ba, Sr)TiO_3	2,9
Керамика Ba(Ti, Zr, Sn)O_3 **	Тв. р-р Ba(Ti, Zr, Sn)O_3	1,7
Шпинель $MgAl_2O_4$ *	$MgAl_2O_4$	15,0
ЦМ-4 *	Цельзиан $BaO.Al_2O_3.2SiO_2$	1,8

*) По данным А.С.Черкудинова и И.Д.Фридберга.
**) По данным Т.Н.Вербицкой.
***) % масс.
****) Согласно [51].

Значимой характеристикой термостойкости керамики является средний разрушающий перепад температур, определяемый экспериментально на образцах определенной формы.

Исследованиями, проведенными на дисковых образцах, было установлено [56], что для сегнетокерамических материалов Т-1000 и Т-4000А $\Delta T_{разр}$ составляет 94-99°С и 92-95°С соответственно, а для наименее термостойкого материала Т-8000 он составляет 78-80°С (R=53). Таким образом, для конденсаторной керамики разрушающий перепад температур не превышает 100°С, поэтому при разработке технологии керамических конденсаторов и при конструировании оборудования для их производства необходимо следить, чтобы перепады температур при технологических операциях не превышали указанной величины.

Описанное выше возникновение сжимающих напряжений в

поверхностных слоях керамических или стеклянных образцов при их охлаждении (закалке) оказывает упрочняющее действие, если величина этих напряжений не слишком велика. Эффект упрочнения при закалке возникает потому, что разрушение стекол и керамики почти всегда начинается под действием растягивающих напряжений на поверхности. При наличии в поверхностных слоях остаточных сжимающих напряжений приложенная нагрузка сначала должна преодолеть их и только после этого она достигнет критической величины [51]. Эффект закалки, используемый во многих случаях для упрочнения стекла, имеет место и для некоторых керамических материалов. В работе [57] установлено, что механическая прочность на изгиб возрастает для керамики Т-80 на основе TiO_2, Т-150 на основе $CaTiO_3$ и Т-20 на основе $ZrTiO_4$. Однако возникающие при закалке сжимающие напряжения, величина которых определяется формулой (2.40), могут быть слишком велики и поэтому могут стимулировать образование зародышевых микротрещин, приводя не к увеличению, а к уменьшению прочности. Особенно заметен этот эффект на сегнетокерамике, имеющей сравнительно низкие прочностные характеристики.

Быстрое охлаждение конденсаторных заготовок из керамики с низкой механической прочностью на конечной стадии их обжига может значительно уменьшить разрушающие напряжения, что приводит к существенному производственному браку. В том случае, когда не удается избежать быстрого охлаждения при обжиге заготовок или для заготовок сложной формы и сравнительно крупных размеров, подвергаемых в дальнейшем технологическом процессе механическим воздействиям (шлифованию), целесообразно предварительное снятие остаточных механических напряжений путем отжига, заключающегося в медленном нагреве заготовок до температуры ниже температуры спекания и очень медленном охлаждении. Конкретные режимы отжига определяются экспериментально.

3. КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1. Классификация керамических конденсаторных материалов и общие принципы их получения

Керамические конденсаторные материалы классифицируются по типам, классам, группам и категориям в соответствии с отраслевым стандартом "Материалы керамические для изделий электронной техники. Технические условия", ОСТ 11 0309-86. Поскольку этот стандарт охватывает материалы, применяемые не только для конденсаторов, то его содержание несколько отличается от классификационных документов на конденсаторы. По назначению керамические материалы подразделяются на 3 типа:

А - для конденсаторов типа 1;

Б - для конденсаторов типа 2;

В - для керамических деталей изделий электронной техники (установочных деталей).

Для материалов типа А основным классификационным признаком является температурный коэффициент емкости ТКЕ; по этому признаку материалы подразделяются на классы и группы в соответствии с номинальными значениями ТКЕ конденсаторов. Кроме того, для материалов типа А нормируются:

- диэлектрическая проницаемость при температуре (+20±5)°С;
- tgδ при температуре (+25±10)°С и при одной из крайних положительных температур;
- удельное объемное сопротивление при 100°С или 155°С;
- электрическая прочность;
- предел прочности при статическом изгибе;
- температурный коэффициент линейного расширения.

Для материалов типа Б основным классификационным признаком является относительное изменение диэлектрической проницаемости в интервале температур от минус 40 до +85°С, едином для всех материалов; по этому признаку они разделяются на классы и группы в соответствии с группами температурной стабильности конденсаторов. Для материалов типа Б нормируются те же характеристики, что и для материалов типа А; дополнительно к ним проверяется относительное изменение реверсивной диэлектрической проницаемости при изменении напряженности постоянного электрического поля от 0 до 0,5 МВ/м.

Для материалов типа В классификационными признаками являются значения механической прочности и коэффициента линейного расширения. Для них нормируются те же характеристики, что и для материалов типа А.

По величине интервала рабочих температур материалы подразделяются на категории. Нижняя температура всех категорий составляет -60°С, верхняя температура для категорий: 1 - +85°С, 2- +100°С, 3 - +125°С, 4- +155°С, 5- +200°С, 6 - +300°С.

Классификация керамических конденсаторных и установочных материалов не накладывает никаких ограничений на их химический состав или микроструктуру.

Разнообразие свойств материалов предопределяет их различие по структуре и химическому составу. Тем не менее, имеются некоторые общие принципы получения керамических диэлектриков с высокими электрофизическими свойствами.

Общими для всех керамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью являются структуры и соединения кислородно-

октаэдрического типа, удовлетворяющие критерию существования сегнетоэлектриков (п.2.1.3). Это положение базируется на динамической теории сегнетоэлектричества, согласно которой сегнетоэлектрический фазовый переход является следствием неустойчивости структуры кристаллов относительно низкочастотных мягких мод поперечных оптических колебаний кристаллической решетки. В то же время именно эти колебания, согласно обобщенной формуле Лиддена-Сакса-Теллера (2.26), вносят наибольший вклад в статическую диэлектрическую проницаемость кристаллов. Кроме этого, некоторые характерные черты систем сегнетоэлектрических твердых растворов могут оказаться полезными и при поиске оптимальных составов высокочастотных материалов.

К ним относится роль морфотропных фазовых переходов (МФП) в системах твердых растворов. Под морфотропией понимается резкое, но закономерное изменение кристаллической формы и структуры вещества в зависимости от закономерного изменения химического состава [23]. При изучении сегнетоэлектриков установлено, что, как правило, составы, находящиеся на морфотропных фазовых границах (МФГ), имеют высокие диэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Классическим примером высоких свойств на морфотропной фазовой границе является система $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ (ЦТС), составы которой являются основой большинства серийных пьезоэлектрических материалов [58].

На рис.3.1 представлена фазовая диаграмма твердых растворов системы $PbTiO_3$-$PbZrO_3$, из которой видно, что при содержании $PbTiO_3$ около 46% мол. структура твердых растворов изменяется от тетрагональной к ромбоэдрической, т.е. происходит морфотропный фазовый переход, в области которого диэлектрическая проницаемость и пьезомодуль максимальны (рис.3.2). Имеются и другие примеры достижения максимальных диэлектрических характеристик сегнетоэлектрических твердых растворов в области МФП.

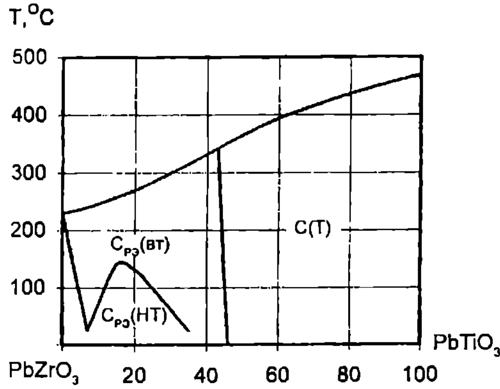


Рис. 3.1 Фазовая диаграмма системы $PbTiO_3$-$PbZrO_3$. Показан морфотропный фазовый переход между сегнетоэлектрическими фазами ромбоэдрической и тетрагональной. Различаются две ромбоэдрические фазы - высокотемпературная и низкотемпературная

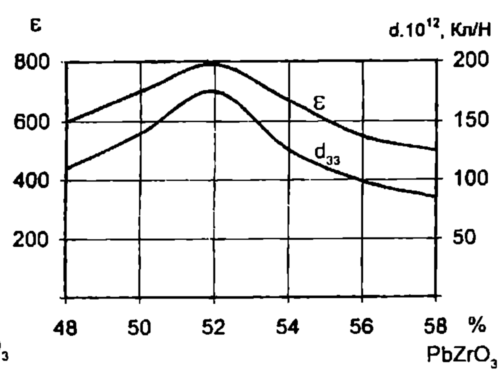


Рис. 3.2 Аномалии пьезомодуля и диэлектрической проницаемости в системе ЦТС в окрестностях морфотропного фазового перехода

Экстремальные свойства сегнетоэлектриков на МФГ находят объяснение в рамках термодинамической теории, согласно которой выражение для свободной энергии тела представляется в виде сходящихся степенных рядов нескольких независимых переменных, например, температуры, деформации и поляризации. При рассмотрении сегнетоэлектрических фазовых переходов в качестве параметра упорядочения системы естественно выбрать поляризацию. В самом простейшем случае для одномерной системы без учета

анизотропии кристалла, внутренних напряжений и при отсутствии пьезоэффекта выше точки Кюри такое разложение выглядит [11]:

$$F=F_0+\frac{\alpha}{2}P^2+\frac{\beta}{4}P^4+\frac{\gamma}{6}P^6+\ldots, \qquad (3.1)$$

где F_0 - свободная энергия в параэлектрической фазе, не зависящая от поляризации; α, β и γ - коэффициенты в разложении. Из условия минимума свободной энергии можно определить диэлектрическую проницаемость кристалла структуры перовскита в тетрагональной и ромбоэдрической фазе. Полагая, что спонтанная поляризация P_s и коэффициент β в разложении (3.1) в области, близкой к МФГ, линейно зависят от концентрации компонентов, можно получить, что для керамики в тетрагональной фазе

$$\varepsilon \sim a_т/(x_0-x)^{4/3} \qquad (3.2)$$

и

$$\varepsilon \sim a_{рэ}/(x_0-x)^{4/3} \qquad (3.3)$$

в ромбоэдрической фазе, т.е. ε возрастает с приближением к МФГ как со стороны тетрагональной фазы, так и со стороны ромбоэдрической фазы*) [59], и поэтому при МФГ ε имеет максимум. (Здесь $a_т$ и $a_{рэ}$ - коэффициенты, определяемые характеристиками составов для тетрагональной и ромбоэдрической фаз, x - концентрация одного из компонентов, x_0 - концентрация, соответствующая положению МФГ).

Для несегнетоэлектрических систем твердых растворов приведенные соображения не имеют места, т.к. в них отсутствует спонтанная поляризация. Тем не менее, и для них наблюдаются в ряде случаев аномалии электрических свойств, связанные с МФП. Так, в системе $SrZrO_3$ - $CaTa_2O_6$ при концентрации $CaTa_2O_6$ 80% мол. наблюдаются максимумы ε и ТКЕ [60] на МФГ между структурами перовскита и калиево-вольфрамовых бронз (рис.3.3). Для сравнения в аналогичной системе $SrZrO_3$ - $SrTa_2O_6$, где при этих концентрациях твердые растворы имеют структуру перовскита, экстремальных значений ε и ТКЕ не обнаружено.

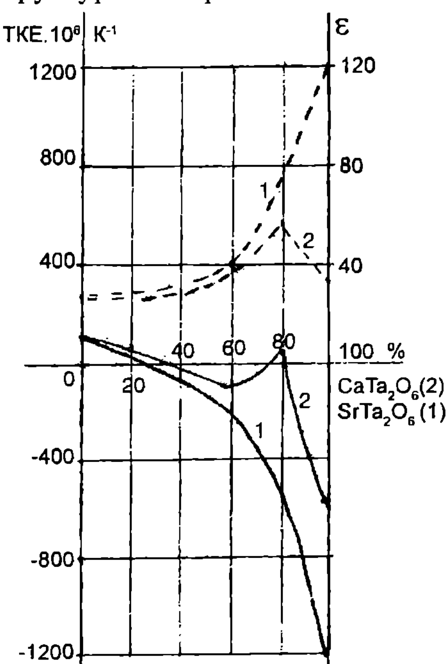


Рис. 3.3 Концентрационная зависимость ε и ТКЕ в системах $SrZrO_3$ - $SrTa_2O_6$ (1) и $SrZrO_3$ - $CaTa_2O_6$ (2). Сплошные линии - ТКЕ, пунктирные линии - ε

Ниже при изложении свойств керамических высокочастотных материалов приведены другие примеры экстремальных значений характеристик несегнетоэлектрической керамики при МФП.

Объяснение этим фактам нужно искать в том, что структурные фазовые переходы в диэлектрических кристаллах (даже не связанные с возникновением спонтанной поляризации) связаны с перестройкой их электронной и фононной подсистем. Это приводит к необычайно высокой чувствительности веществ к достаточно слабым внешним воздействиям вблизи фазовых превращений, в том числе и к более сильному диэлектрическому "отклику" на приложенное электрическое поле [15].

---

*) Формулы (3.2) и (3.3) приведены в упрощенном виде.

3.2. Керамические материалы для конденсаторов 1 типа - высокочастотная конденсаторная керамика

3.2.1. Требования к высокочастотной конденсаторной керамике

Общие требования к этому классу материалов сводятся к следующим.

1. Заданная величина температурного коэффициента диэлектрической проницаемости. С учетом соображений, высказанных в п.2.2.1, и формулы (2.32), как правило, определяют не ТКε материала, а ТКЕ тестовых образцов конденсаторов. В необходимых случаях можно определять и ТКε, измерив предварительно коэффициент линейного расширения α_ℓ.

2. Заданная величина диэлектрической проницаемости; в большинстве случаев стремятся к как можно большей величине ε при заданном ТКЕ.

3. Наименьшая величина tgδ.

4. Наибольшее значение удельного объемного сопротивления.

5. Наибольшие значения электрической и механической прочности, наименьшая склонность к электрохимическому старению.

6. Дешевизна исходных материалов.

3.2.2. Основные физико-химические принципы получения высокочастотной конденсаторной керамики

Из табл.2.5, 2.6 видно, что в большинстве случаев температурные коэффициенты диэлектрической проницаемости индивидуальных соединений, являющихся основой конденсаторной керамики, не соответствуют номинальным значениям ТКЕ конденсаторов, поименованным в п.1.3. Поэтому приходится сочетать две или более кристаллические фазы с различными по знаку значениями ТКЕ или использовать твердые растворы, в которых при изменении соотношения между компонентами меняются ε и ТКЕ, в то время как tgδ остается малым в широкой области концентраций.

Как правило, высокочастотная керамика неоднофазна: имеется, помимо кристаллических, некоторое количество стекловидной фазы. Параметры таких керамических материалов в случае, когда свойства фаз не очень сильно различаются, лучше всего описываются логарифмическим законом смешения (формула Лихтенекера):

$$\lg\varepsilon_{\text{эфф}} = \Sigma\nu_i \lg\varepsilon_i \,, \qquad (3.4)$$

где ν_i - объемная концентрация i-й фазы, а ε_i - ее диэлектрическая проницаемость. При этом концентрационная зависимость ТКЕ определяется линейным законом

$$\text{ТКЕ}_{\text{эфф}} = \Sigma\nu_i\,\text{ТКЕ}_i \,. \qquad (3.5)$$

Примеры характеристик механических смесей оксидов приведены в [61], где продемонстрированы степенная зависимость $\varepsilon_{\text{эфф}}(\nu)$ и линейная зависимость ТКЕ(ν) в широком интервале концентраций смешиваемых веществ (рис.3.4). В настоящее время метод образования механических смесей различных кристаллических фаз с целью получения конденсаторной высокочастотной керамики с заданными свойствами применяется редко, хотя соотношения (3.4) и (3.5) широко используются при оценке электрических свойств керамических

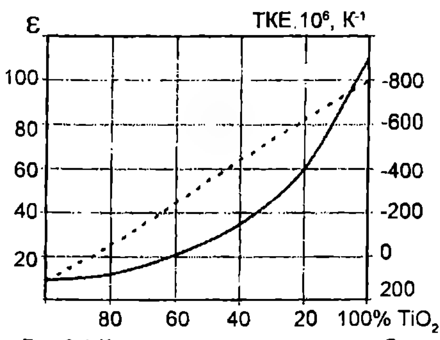


Рис. 3.4 Концентрационная зависимость ε (сплошная линия) и ТКЕ (пунктирная линия) механической смеси BeO - TiO_2

материалов, содержащих, помимо основной кристаллической фазы, малые количества примесных фаз.

При образовании твердых растворов наблюдается монотонное изменение их электрических свойств - ε и ТКЕ, хотя концентрационную зависимость этих параметров трудно описать какой-либо определенной математической формулой. Пример такой зависимости для системы $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$ приведен на рис.3.5, из которого видно, как необходимо выбирать концентрации компонентов для получения требуемых значений ε и ТКЕ. С целью достижения заданных сочетаний этих параметров необходимо рассматривать несколько систем твердых растворов, хотя производству выгоднее, чтобы весь набор групп по ТКЕ высокочастотной керамики или их наибольшее число были реализованы с применением материалов одной системы.

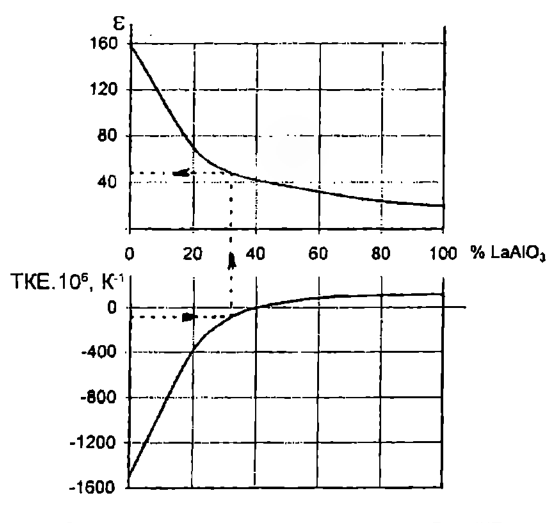


Рис. 3.5 Концентрационная зависимость ε и ТКЕ в системе $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$

В процессе разработки материала должны быть достигнуты не только его оптимальные электрофизические характеристики, но и высокие технологические свойства: низкая температура и широкий интервал температур спекания, возможность оформления конденсаторных заготовок различными технологическими приемами и т.п. Важной задачей является также обеспечение стабильности свойств материалов в широком интервале режимов обжига, т.е. обеспечение как можно более широкого "интервала свойств". Снижение температуры спекания, расширение интервалов температур спекания и интервалов свойств достигается как введением в состав керамики малых добавок - минерализаторов, приводящих к интенсификации диффузионных процессов при твердофазном спекании или к инициированию жидкофазного спекания с минимальным количеством жидкой фазы, так и разработкой рациональной технологии синтеза исходных веществ и приготовления керамических масс.

Технология синтеза исходных соединений определяет однородность состава порошков этих соединений, их дисперсность и активность при спекании. В этой связи заслуживают внимания химические методы синтеза исходных соединений и твердых растворов для получения высокочастотной керамики. Химические методы получения керамических порошков основаны на том, что исходную шихту для термообработки приготавливают путем выделения соединений из растворов за счет различных химических реакций. Как правило, химические методы получения исходных соединений имеют преимущество перед их термическим синтезом из оксидов и карбонатов металлов, обусловливая большую однородность порошков, уменьшение размеров частиц порошков до 1 мкм и менее, снижение температуры спекания керамических материалов. Более упорядоченная структура керамики из порошков, полученных химическими методами, приводит к улучшению ее электрофизических свойств и к повышению технологической стабильности характеристик. Особенно заметно уменьшается tgδ при повышенных

температурах (рис.3.6), что свидетельствует о более высокой степени упорядоченности и меньшей степени дефектности кристаллической фазы керамики (см. формулу 2.33).

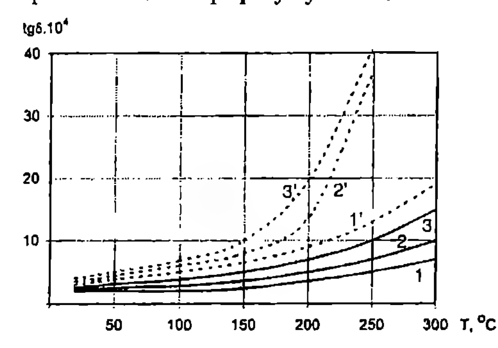


Рис. 3.6 Температурная зависимость tgδ керамических материалов ТЛ/-47 (1), Т-150 (2), ТБНВ (3) при синтезе их основных кристаллических фаз методом совместного осаждения (сплошные линии) и методом термического синтеза (пунктирные линии)

3.2.3. Высокочастотные керамические конденсаторные материалы

3.2.3.1. Материалы системы TiO_2-ZrO_2

В системе TiO_2-ZrO_2 существует соединение $ZrTiO_4$ и ограниченная область твердых растворов моноклинной ZrO_2 и TiO_2 в модификации рутила [52]. Для получения конденсаторных материалов используется область составов $ZrTiO_4$-TiO_2.

Диоксид титана TiO_2 имеет три кристаллические модификации - рутил, брукит и анатаз. Характеристики этих модификаций приведены в табл.3.1.

Таблица 3.1

Характеристики различных модификаций TiO_2 (по [5])

Наименование модификации	Сингония	Плотность, г/см³	Диэлектрическая проницаемость	Коэффициент термического расширения, α_e x10⁶, К⁻¹	Температура перехода в рутил, °C
Анатаз	Тетрагональная	3,9	31	4,7 - 8,2	915
Брукит	Ромбическая	3,9 - 4,0	78	14,5 - 22,9	650
Рутил (поликристалл)	Тетрагональная	4,2 - 4,3	100	7,1 - 9,2	-

Свойства титаната циркония указаны в табл.2.6. Из табл.3.1 видно, что наиболее стабильной модификацией TiO_2 является рутил, в который при нагревании переходят другие модификации.

Наиболее широкое распространение среди материалов этой системы имеет керамика Т-80, основу которой составляет TiO_2-рутил с небольшими добавками ZrO_2, образующей с TiO_2 твердый раствор. Для снижения температуры спекания и повышения пластичности массы в нее вводятся добавки глины и бентонита. Даже незначительные количества этих компонентов увеличивают диэлектрические потери материала, поэтому в рецептуре керамики Т-80 предусматривается добавка углекислого бария, образующего с глиной и бентонитом при обжиге бариевое алюмосиликатное стекло со значительно меньшими диэлектрическими потерями. Снижение температуры спекания и расширение интервала температур спекания

достигаются также добавкой плавикового шпата CaF_2. Содержание стеклофазы в керамике Т-80 составляет 10-12%. Характеристики керамики - в прил.1.

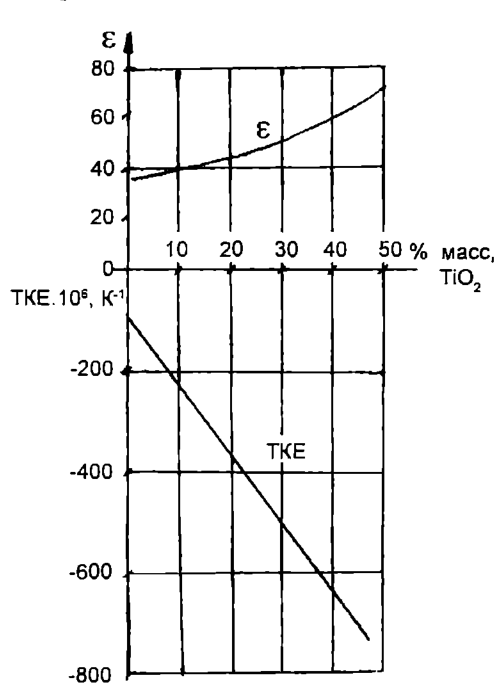


Рис. 3.7 Концентрационная зависимость ε и ТКЕ в системе $ZrTiO_4$ - TiO_2

Материал Т-80 в настоящее время используется для изготовления однослойных конденсаторов низкого и высокого напряжения. Преимуществами его являются низкая стоимость и высокая технологичность. Недостатком керамики Т-80 является ее относительно низкая устойчивость к электрохимическому старению, что ограничивает верхний предел интервала рабочих температур изделий из этой керамики величиной +85°С.

В области составов $ZrTiO_4$-TiO_2, близкой к $ZrTiO_4$, на основе механической смеси этих компонентов могут быть получены материалы с ε от 40 до 80 и ТКЕ от -100.10^{-6} K^{-1} до -750.10^{-6} K^{-1} (рис.3.7).

Для получения некоторых специальных материалов с ε=15 используются механические смеси $ZrTiO_4$ и ганита $ZnAl_2O_4$. Ранее широкое распространение для изготовления конденсаторов группы М47 имела керамика Т-20 на основе $ZrTiO_4$ с добавками глинистых минералов и углекислого бария. В настоящее время применение керамики на основе $ZrTiO_4$ в конденсаторостроении ограничено.

3.2.3.2. Материалы системы $CaTiO_3$-$CaZrO_3$-$CaSnO_3$

Титанат кальция $CaTiO_3$ (перовскит) при комнатной температуре имеет ромбическую элементарную ячейку с параметрами a=5,381 Å, b=7,645 Å, c=5,443 Å [16,63]. Электрические свойства - в табл.2.6. Титанат кальция является родоначальником ряда промышленных конденсаторных материалов с ТКЕ от -1500.10^{-6} K^{-1} до $+33.10^{-6}$ K^{-1} и с величиной ε от 150 до 15.

Наиболее широкое применение среди материалов на основе $CaTiO_3$ нашла керамика Т-150, представляющая собой чистый титанат кальция с добавкой минерализатора ZrO_2, обеспечивающего достаточно широкий интервал спекания материала. Исходным продуктом для изготовления керамики Т-150 является спек титаната кальция, получаемый обжигом смеси мела $CaCO_3$ и диоксида титана во вращающихся печах. Температура обжига изделий из керамики Т-150 1340-1380°С. Этот материал используют для изготовления конденсаторов низкого и высокого напряжения группы М1500 с предельной рабочей температурой до +155°С. Для высоковольтных высокочастотных конденсаторов применяют модификацию керамики титаната кальция (марка материала - Т-150М), которая имеет электрическую прочность при кратковременном воздействии высокого напряжения более высокую, чем у керамики Т-150 [25]. В состав керамики Т-150М входит добавка оксида магния, которая приводит к ограничению роста кристаллов при спекании керамики и тем самым - к повышению ее электрической прочности. Для

конденсаторов низкого напряжения, для которых наиболее критичным является процесс электрохимического старения в режиме воздействия напряжения постоянного тока, керамика Т-150М не имеет преимущества (аналогичная картина имеет место для $BaTiO_3$ с добавкой MgO, п.2.3.5).

Как и $CaTiO_3$, цирконат и станнат кальция имеют структуру перовскита. В системе $CaTiO_3$-$CaZrO_3$-$CaSnO_3$ существует непрерывный ряд твердых растворов Ca(Ti,Zr,Sn)O_3. Принципиально на основе этой системы могут быть получены материалы с ТКЕ от $-1500 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} до $+100 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} и ε от 150 до 14. Концентрационная зависимость ε и ТКЕ в бинарных системах $CaTiO_3$-$CaZrO_3$ и $CaTiO_3$-$CaSnO_3$ показаны на рис.3.8 (согласно [64]). Однако практическое применение получили материалы этой системы с малыми номинальными значениями ТКЕ: $-75 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; $-47 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; 0; $+33 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при диэлектрической проницаемости от 20 до 15 (материалы марки СТ). Как видно из рис.3.8, такие значения ТКЕ наблюдаются при малом содержании $CaTiO_3$, практически 2-7%. Станнатная керамика - трехспечная. Станнат кальция синтезируется из смеси $CaCO_3$ и SnO_2 при температуре 1380-1420°С, цирконат кальция - из смеси $CaCO_3$ и ZrO_2 при 1250-1300°С. Для снижения температуры спекания материалов используются незначительные добавки глины и оксида цинка, образующие стеклофазу керамики. Температура обжига изделий из керамики СТ - 1380-1420°С.

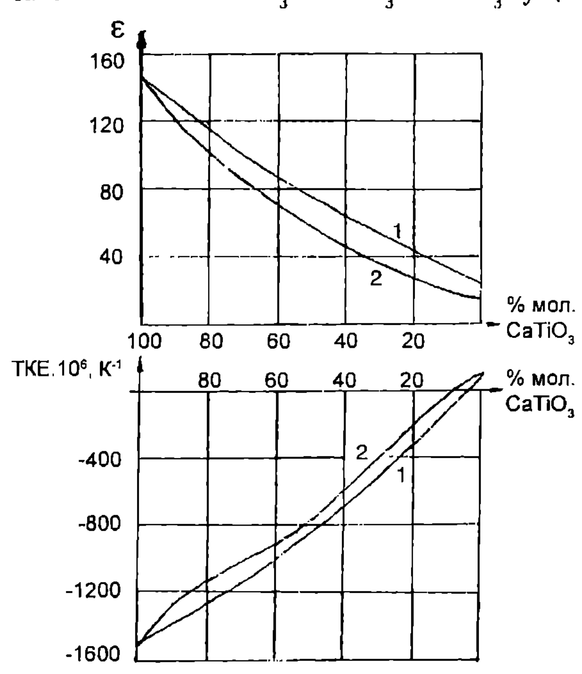


Рис. 3.8 Концентрационная зависимость ε и ТКЕ в системах $CaTiO_3$ - $CaZrO_3$ (1) и $CaTiO_3$ - $CaSnO_3$ (2)

Незначительное количество титаносодержащей компоненты приводит к высокой устойчивости материалов к электрохимическому старению, что дает возможность расширить верхний предел эксплуатационных рабочих температур до +315°С. Керамика СТ находит применение для изготовления термостабильных конденсаторов малой номинальной емкости.

3.2.3.3. Материалы системы $LaAlO_3$-$CaTiO_3$

В системе $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ (АЛТК) при определенных условиях синтеза образуются твердые растворы во всем интервале концентраций компонентов (рис.3.5). Из диаграммы рис.3.9 видно, что материалы системы АЛТК (марка материалов ТЛ) по значению диэлектрической проницаемости превосходят материалы таких систем, как $ZrTiO_4$-TiO_2 и $CaTiO_3$-$CaZrO_3$-$CaSnO_3$ [65]. Основная кристаллическая фаза материалов ТЛ представляет собой твердый раствор гетеровалентного замещения (Ca,La)(Ti,Al)O_3. Наличие беститановой компоненты в твердом растворе основной фазы и отсутствие побочных фаз дефектных твердых растворов обеспечивает высокую устойчивость материалов ТЛ к электрохимическому старению и возможность

расширения их интервала рабочих температур до +315°С [66].

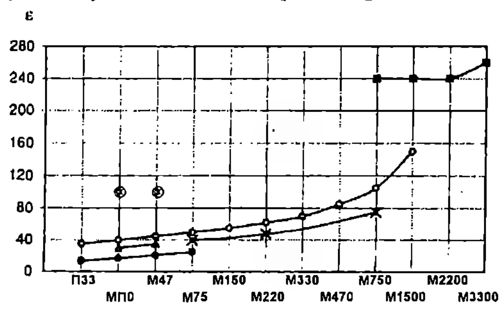


Рис. 3.9 **Диаграмма связи диэлектрической проницаемости и ТКЕ высокочастотной керамики в системах: (•) $CaTiO_3$ - $CaZrO_3$ - $CaSnO_3$; (x) $CaTiO_3$ - $CaZrO_3$; (Δ) тетратитанат и полититанаты бария; (o) $CaTiO_3$ - $LaAlO_3$; (⊗) барий-лантаноидные тетратитанаты; (□) стронций - висмут - кальциевые титанаты**

Комплекс высоких электрофизических свойств керамики на основе твердых растворов АЛТК обеспечивается только при их синтезе методом совместного осаждения [67, 68]. В системе $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ при использовании высокотемпературного синтеза исходных соединений из смеси оксидов и карбоната кальция образуются твердые растворы, но только в ограниченной области концентраций и при очень высоких температурах (рис.3.10а). Температура образования твердых растворов повышается с увеличением фазы алюмината лантана, и для состава с 50% $LaAlO_3$ она составляет 1550°С. Дальнейшее увеличение содержания фазы алюмината лантана (до 90%) не приводит к образованию твердых растворов вплоть до 1700°С. Температура спекания керамических материалов значительно ниже температуры полного образования твердых растворов, и в образцах наблюдается определенное количество не связанной в твердый раствор фазы $CaTiO_3$, различное при различных температурах обжига. Это обстоятельство приводит к зависимости от температуры обжига некоторых структурно-чувствительных свойств керамики, и прежде всего ее ТКЕ (рис.3.11).

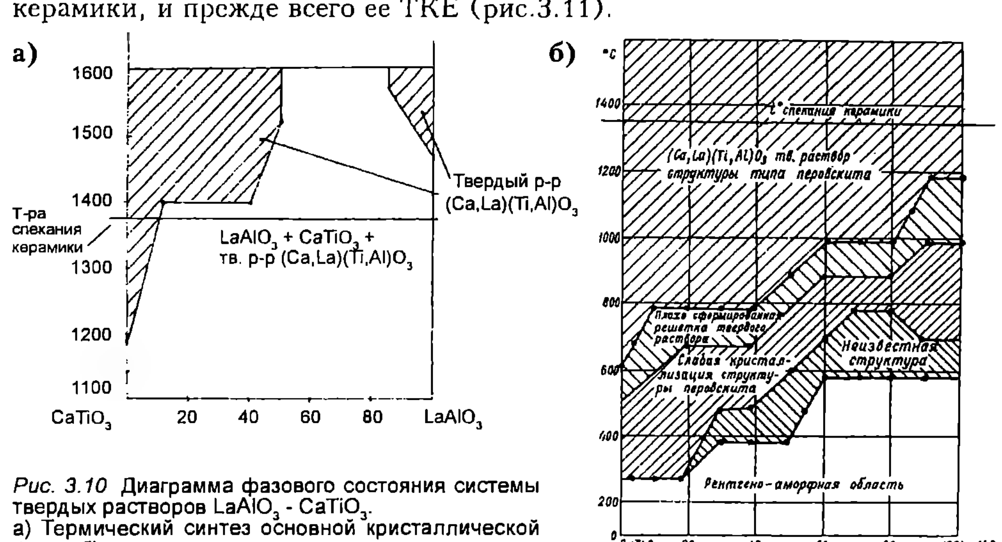


Рис. 3.10 **Диаграмма фазового состояния системы твердых растворов $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$.**
а) Термический синтез основной кристаллической фазы, б) совместное осаждение компонентов

Химический метод получения твердых растворов АЛТК имеет своей основой совместное осаждение гидроокисей и карбонатов элементов, входящих в данную систему, с последующей прокалкой образующегося осадка. Исходным сырьем служат оксид лантана, четыреххлористый титан и нитраты кальция и алюминия. Оксид лантана растворяется в азотной кислоте, остальное сырье - в воде. В качестве осадителя используется карбонат аммония. При значении pH раствора 7,8-8,2 и любых количественных

соотношениях элементов происходит их осаждение, что позволит получать однородные составы с различным соотношением фаз $LaAlO_3$ и $CaTiO_3$.

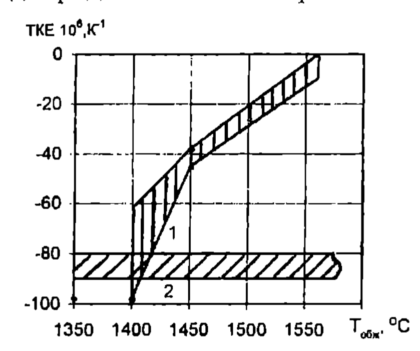


Рис. 3.11 Зависимость ТКЕ одного из твердых растворов $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$ от температуры обжига. 1 - термический синтез, 2 - соосаждение

Образующиеся осадки рентгеноаморфны. Кристаллизация продукта в зависимости от содержания в нем фазы алюмината лантана происходит в интервале температур 300-800°С. Продукт имеет слабо выраженную структуру перовскита. При повышении температуры прокалки осадка наблюдается хорошо сформированная структура твердого раствора $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ во всей области концентраций компонентов данной системы. Температура образования твердых растворов существенно снижается по сравнению с температурой образования твердых растворов из термически синтезированных $LaAlO_3$ и $CaTiO_3$ и составляет для составов с содержанием $LaAlO_3$ от 5 до 60% 700-1000°С. Повышение температуры прокалки твердых растворов до 1660°С не приводит к изменению их структуры (рис.3.10б).

Существенное снижение температуры образования твердых растворов, значительно более низкой, чем температура спекания керамики (1350-1400°С), и постоянство фазового состава в широком интервале температур обжига обеспечивают стабильность электрических свойств конденсаторной керамики на их основе (рис.3.10б); уменьшение диэлектрических потерь (рис.3.6) свидетельствует о большей упорядоченности твердого раствора при совместном осаждении.

На основе системы АЛТК при совместном осаждении исходных твердых растворов получены материалы с ТКЕ от -1000.10^{-6} К$^{-1}$ до $+33.10^{-6}$ К$^{-1}$ с величиной диэлектрической проницаемости от 100 до 35 соответственно. Температура обжига материалов - 1360-1420°С в зависимости от содержания $LaAlO_3$. В качестве минерализаторов используют добавки ZrO_2 (в области составов, близких к $CaTiO_3$) и глины - для остальных составов. Свойства материалов - в прил.1. Керамика ТЛ используется для изготовления конденсаторов низкого и высокого напряжения.

3.2.3.4. Материалы на основе полититанатов бария

В системе BaO-TiO_2 помимо широко известного метатитаната бария образуется несколько соединений с различными соотношениями $BaO : TiO_2$, в том числе соединения типа $BaO.nTiO_2$, где n>1, называемые полититанатами бария [62,70]. К ним относятся $Ba_6Ti_{17}O_{40}$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, тетратитанат бария $BaTi_4O_9$. Кроме того, в этой системе обнаружено соединение дибариевый нонатитанат $Ba_2Ti_9O_{20}$, которое с трудом образуется при реакциях в твердой фазе, однако может быть стабилизировано путем введения малых добавок третьего компонента, например, ZrO_2 [69,70]. Среди полититанатов бария наибольший интерес как основа конденсаторных диэлектриков представляют тетратитанат бария и дибариевый нонатитанат, свойства которых указаны в табл.2.5. Эти соединения интересны для получения термостабильных материалов с низкими температурами спекания [71-74].

Керамический материал с нулевым или малым отрицательным значением ТКЕ может быть получен на основе тетратитаната бария с незначительной добавкой TiO_2. В качестве исходного сырья для синтеза материала применяют $BaCO_3$ и TiO_2 в кристаллической модификации анатаза. Последнее

способствует снижению температуры спекания, так как анатаз является более мелкодисперсным и, следовательно, более активным реагентом, чем TiO_2-рутил. Для стабилизации свойств материала и расширения интервала его спекания вводят добавки в виде фритты боросиликатного бариевого стекла, углекислый кальций, оксиды лантана, висмута, а также другие добавки, способствующие снижению температуры спекания. Существенным преимуществом материала на основе тетратитаната бария является его низкая температура спекания (1150°С и ниже).

Для материала с отрицательными значениями ТКЕ может быть использована основа $Ba_2Ti_9O_{20}$ [73,74]. При этом наилучшие результаты достигаются в случае применения дибариевого нонатитаната, полученного методом совместного осаждения. Введение иона Zr^{4+} в момент осаждения обеспечивает образование соединения $Ba_2Ti_9O_{20}$ при температуре прокалки осадка 1100°С. С целью снижения температуры спекания и расширения интервала спекания материала в его состав вводят незначительную добавку SiO_2, позволяющую снизить температуру спекания до 1150°С и расширить интервал температур спекания до 100-120°С. Введение SiO_2 приводит также к изменению ТКЕ керамики (рис.3.12). Указанная на рисунке зависимость объясняется тем, что SiO_2 при обжиге частично реагирует с барием, образуя бариевое силикатное стекло, и высвобождает частично TiO_2, что приводит к более отрицательным значениям ТКЕ. ТКЕ керамики стабилен в широком интервале температур обжига. Конденсаторный материал на основе дибариевого нонатитаната при номинальном значении ТКЕ=-47.10^{-6} K^{-1} имеет ε=36-38.

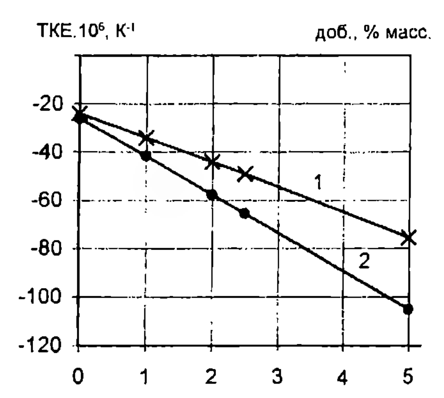


Рис. 3.12 Зависимость ТКЕ керамики на основе дибариевого нонатитаната от содержания введенной добавки SiO_2.
1 - расчетное значение исходя из образования свободного TiO_2, 2 - экспериментальные данные

3.2.3.5. Материалы на основе барийлантаноидных тетратитанатов

Эти материалы имеют большое значение для конденсаторостроения. Барийлантаноидные тетратитанаты (БЛТ) - соединения с общей формулой $BaLn_2Ti_4O_{12}$ - образуются в системах $BaTiO_3$-Ln_2O_3.$3TiO_2$($Ln_{2/3}TiO_3$) (здесь символом Ln обозначен элемент - лантаноид, где Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu). Образование БЛТ можно проследить на системе $BaTiO_3$-Nd_2O_3.$3TiO_2$ (рис.3.13, [75]). В титанате бария растворяется до 5% титаната неодима; с увеличением содержания последнего наряду с твердым раствором появляется вторая фаза, количество которой возрастает, и при 50%мол. образец становится однофазным; состав этой фазы выражается формулой $BaNd_2Ti_4O_{12}$. Дальнейшее возрастание концентрации Nd_2O_3.$3TiO_2$ приводит к уменьшению количества фазы БЛТ и образованию фазы, отвечающей соединению Nd_2O_3.$2TiO_2$. При содержании $BaTiO_3$ менее 10% структура составов соответствует соединению Nd_2O_3.$3TiO_2$.

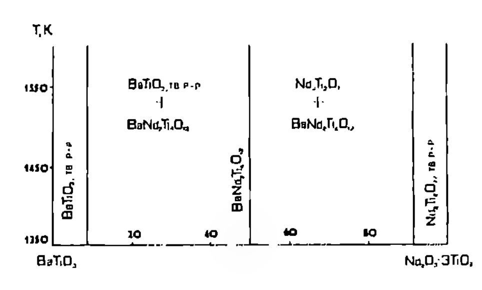


Рис. 3.13 Ориентировочная диаграмма фазовых равновесий в системе $BaTiO_3$ - Nd_2O_3.$3TiO_2$

Барийлантаноидные тетратитанаты образуются только в цериевой подгруппе РЗЭ. В иттриевой подгруппе лантаноидов в системах $BaTiO_3$-$Ln_2O_3.3TiO_2$ (Ln = Gd, Dy, Ho, Yb, а также Y) при концентрации исходных соединений 1:1 имеются две фазы со структурами перовскита и пирохлора.

Существуют различные точки зрения на состав соединений, образующихся при обжиге смеси оксидов бария, РЗЭ и титана при соотношении оксидов $BaO:Ln_2O_3:nTiO_2$, $4 \le n \le 5,5$. В работах [76,77] и др. считают, что образующееся соединение имеет состав 1:1:5, т.е. $BaNd_2Ti_5O_{14}$, и существует ряд соединений, изоструктурных ему, с широкой областью гомогенности по содержанию титана. В [78] приводится как уточненная формула соединения $Ba_{3,75}Pr_{9,5}Ti_{18}O_{54}$, или, в терминах соотношения оксидов, 15:19:72.

В результате тщательного изучения системы методами рентгенофазового и химического анализов, а также измерениями электрических свойств подтверждено существование соединений $BaLn_2Ti_4O_{12}$, которые не имеют области гомогенности по титану [79,80]. Дополнительные уточнения привели к окончательной формуле соединения $18BaO.18Ln_2O_3.72TiO_2$ (содержание оксидов 1:1:4)[81].

БЛТ имеют структуру, относящуюся к ромбической сингонии. Структура барийлантаноидных тетратитанатов, согласно [78], построена из октаэдров TiO_6, связанных вершинами в бесконечные перовскитоподобные колонки в направлении [001], соединение которых осуществляется по мотиву, характерному для тетрагональных вольфрамовых бронз (п.2.1.3, рис.3.14).

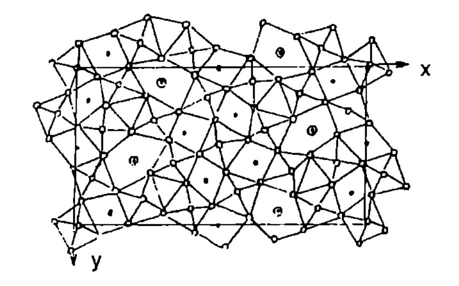


Рис. 3.14 Проекция структуры $Ba_{3,75}Pr_{9,5}Ti_{18}O_{54}$ на плоскость XY.

⊙ - ионы Ba в 5-угольных каналах,
• - остальные ионы Ba и ионы лантаноида,
○ - ионы кислорода.
Ионы титана - в центре октаэдров

Позиции в пятиугольных каналах структуры на 80% заняты ионами Ba^{2+}, позиции внутри перовскитоподобных колонок и между ними статистически заселены ионами лантаноидов и оставшимися ионами бария.

Электрические свойства соединений БЛТ представлены в табл.3.2 [82].

Таблица 3.2

Электрические свойства барийлантаноидных тетратитанатов

Соединение	ε при 20°C	ТКЕ.10^6, K^{-1}	tgδ.10^4 при 1 МГц	ρ_V при 155°C, Ом.см	$E_{пр}$, кВ/мм
$BaLa_2Ti_4O_{12}$	115	-700	2	9.10^{12}	12
$BaCe_2Ti_4O_{12}$	90	-410	4	не опред.	не опред.
$BaPr_2Ti_4O_{12}$	90	-320	2	10^{13}	не опред.
$BaNa_2Ti_4O_{12}$	85	-120	2	9.10^{12}	20
$BaSm_2Ti_4O_{12}$	85	+30	2	8.10^{12}	21
$BaEu_2Ti_4O_{12}$	80	+85	3	8.10^{12}	не опред.

В табл.3.3 указаны параметры элементарной ячейки некоторых БЛТ при идентичных условиях синтеза.

Таблица 3.3

Параметры элементарной ячейки БЛТ

Соединение	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем элементарной ячейки, (Å)^3
	a±0,006	$в$±0,002	c±0,0005	
$BaLa_2Ti_4O_{12}$	22,447	12,285	3,875	1068,80
$BaCe_2Ti_4O_{12}$	225,401	12,211	3,847	1052,46
$BaPr_2Ti_4O_{12}$	22,354	12,165	3,833	1042,33

Уменьшение параметров "a","$в$" и "c" и объема элементарной ячейки при увеличении атомного номера лантаноида объясняется эффектом "лантаноидного сжатия"[23].

Из табл.3.2 видно, что БЛТ обладают уникальными электрическими свойствами - сочетанием высокой ε и сравнительно невысокого и близкого к нулю ТКЕ. Наиболее приемлемое объяснение этого факта можно дать, основываясь на доминирующем вкладе в диэлектрическую проницаемость низкочастотных ветвей поперечных оптических колебаний кристаллической решетки. Как было установлено, в ромбически искаженных соединениях со структурой перовскита, к которым можно отнести БЛТ, низкочастотная колебательная мода оказывается расщепленной на два близлежащих колебания. При этом температурные зависимости частот компонентов расщепленных длинноволновых колебаний могут различаться. В результате температурные коэффициенты диэлектрических вкладов расщепленных составляющих компенсируются, что, по-видимому, и приводит к весьма малым значениям ТКЕ [83].

Барийлантаноидные тетратитанаты образуют твердые растворы изовалентного и гетеровалентного замещения в различных подрешетках [82,84]. В системах $(A_X^{2+}\ Ba_{1-X})(Ln_2Ti_4O_{12})$, где A=Ca, Sr, образуется непрерывный ряд твердых растворов с переходом от структуры БЛТ (x=0) к структуре перовскита, свойственной $SrLa_2Ti_4O_{12}$ (рис.3.15). Обращают на себя внимание максимумы в области морфотропного фазового перехода от структуры БЛТ к структуре перовскита. Видно, что в указанных системах могут быть получены составы с ТКЕ от $-700.10^{-6}\ K^{-1}$ до $+50.10^{-6}\ K^{-1}$. При смешивании друг с другом БЛТ также образуют твердые растворы. На рис. 3.16 приведены значения ε и ТКЕ для практически важной системы $BaNd_2Ti_4O_{12}$-$BaSm_2Ti_4O_{12}$. Рисунок показывает,что здесь также могут быть достигнуты значения ТКЕ, близкие к нулю. Малые значения ТКЕ могут быть достигнуты и в системе $Ba(Nd,Bi)_2Ti_4O_{12}$ (рис.3.17).

На основе твердых растворов БЛТ разработаны керамические материалы ТБНВ, ТБНВМ, ТБНС, БСНТ с ТКЕ по группам МП0, М47; ТБКВЛ с ТКЕ по гр.М330 и другие. По значениям диэлектрической проницаемости эти материалы в 2-4 раза превосходят ε промышленной керамики других систем (прил.1, диаграмма рис.3.9). Они имеют широкое применение в многослойных конденсаторах с высокой удельной емкостью.

Исходные соединения для получения материалов могут быть приготовлены методом термического синтеза из оксидов и карбонатов, а также

методом совместного осаждения [75]. В последнем случае исходным сырьем служат растворы четыреххлористого титана и хлористых солей бария и лантаноида, осадителем - смесь карбоната аммония и аммиака из расчета

$$\left[\frac{(NH_4)_2CO_3}{\Sigma M}\right] = 2,5; \qquad \left[\frac{NH_4OH}{\Sigma M}\right] = 4$$

и соотношения $(NH_4)_2CO_3 : NH_4OH = 1 : 4$. Процесс происходит при pH=8,0-8,5 с последующей прокалкой осадка при 1100°С. Совместное осаждение приводит к снижению температуры спекания керамики, повышению ее диэлектрической проницаемости и снижению диэлектрических потерь (рис.3.6). Температуры спекания материалов на основе БЛТ - (1280-1380)°С.

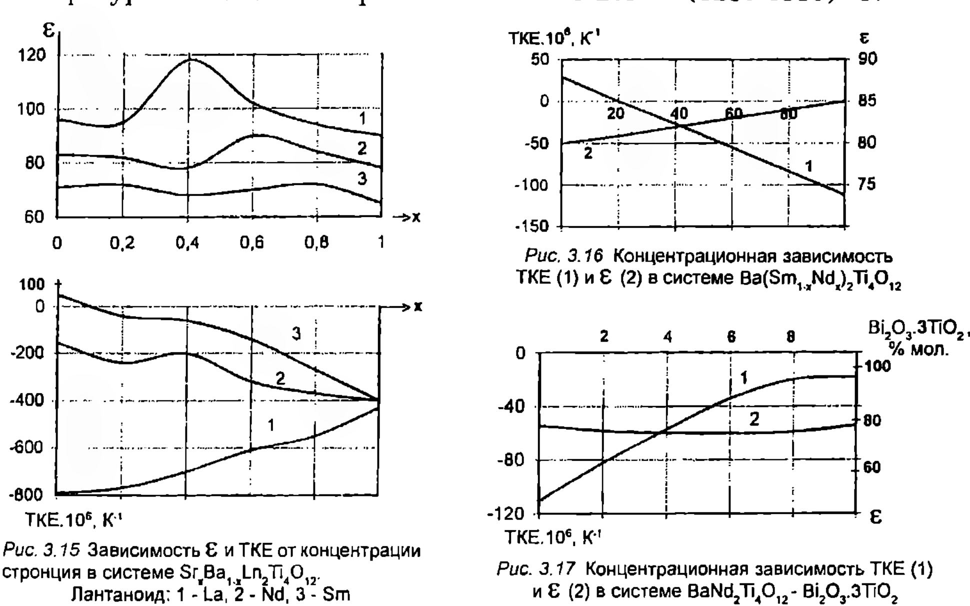


Рис. 3.15 Зависимость ε и ТКЕ от концентрации стронция в системе $Sr_xBa_{1-x}Ln_2Ti_4O_{12}$. Лантаноид: 1 - La, 2 - Nd, 3 - Sm

Рис. 3.16 Концентрационная зависимость ТКЕ (1) и ε (2) в системе $Ba(Sm_{1-x}Nd_x)_2Ti_4O_{12}$

Рис. 3.17 Концентрационная зависимость ТКЕ (1) и ε (2) в системе $BaNd_2Ti_4O_{12}$ - $Bi_2O_3.3TiO_2$

На основе БЛТ также могут быть получены материалы с низкой температурой спекания путем введения в их состав добавок минерализаторов - оксида цинка и борного ангидрида. Однако эти добавки несколько снижают значение диэлектрической проницаемости керамики [85].

Этого недостатка можно избежать, применив способ снижения температуры спекания путем введения добавок стекла из водно-солевых и полуколлоидных растворов по технологии, принятой при создании тонкослойных стеклоэмалевых и стеклокерамических покрытий [86]. Для получения тонкослойных покрытий применяют растворы солей, которые при нагревании распадаются на летучие составляющие и оксиды, способные войти в состав наносимого покрытия. Эти оксиды осаждаются на поверхности покрываемого материала в виде мелкодисперсных порошков. В описываемом случае процесс формирования порошкообразного высокодисперсного стекла на частицах керамического порошка происходит в момент предварительного обжига керамического материала с раствором стеклообразующей добавки.

Таким образом были разработаны материалы с ТКЕ = $(0\pm30).10^{-6}$ K^{-1} и $-(47\pm30).10^{-6}$ K^{-1}. Основой материалов является твердый раствор $(Ba,Sr)Nd_2Ti_4O_{12}$, а в качестве малой добавки применен $CaO.B_2O_3$, введенный из раствора в количестве 1,5%. Добавка не изменила свойств материала, снизив температуру его спекания до 1100 - 1150°С [87-89]. Имеются сведения о разработке на той же основе керамики гр.МП0 с ε=92 и температурой спекания до 900°С [90].

3.2.3.6. Материалы системы Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - MeO (Me=Mg, Ni, Zn)

В системе Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - MeO (Me=Mg, Ni, Zn) при соотношении компонентов 1:1:1 образуются соединения со структурой дефектного пирохлора, которая может быть описана кристаллохимической формулой $(Bi_{2/3}\square_{1/3})_2(Me_{1/3}Nb_{2/3})_2O_6\square$, где $\square$ - вакансия [91]. Параметры решетки - a (Mg)=10,557 Å; a(Ni)=10,542 Å; a(Zn)=10,560 Å.

Вместе с тем, соединения характеризуются широкой областью гомогенности Bi_2O_3 (0,9-1,5); Nb_2O_5 (0,8-1,0); MeO (0,8-1,0), в пределах которой ε=120 - 130; ТКЕ=-(330-350) $.10^{-6}$ K^{-1}; tgδ=(2-3) $.10^{-4}$ на частотах (10^3 - 10^6) Гц. Исследования многокомпонентных твердых растворов с различными добавками показали возможность повышения температурной стабильности и создания керамических материалов с ε от 25 до 200 при ТКЕ=+100 $.10^{-6}$ K^{-1} до -750 $.10^{-6}$ K^{-1} и малыми диэлектрическими потерями в широком диапазоне температур и частот. Для термостабильных материалов с ТКЕ≈0 величина ε лежит в пределах от 30 до 50 в зависимости от состава.

Особо следует отметить, что такие материалы имеют температуру спекания до 860-900°С [92].

3.2.3.7. Материалы на основе титаната стронция

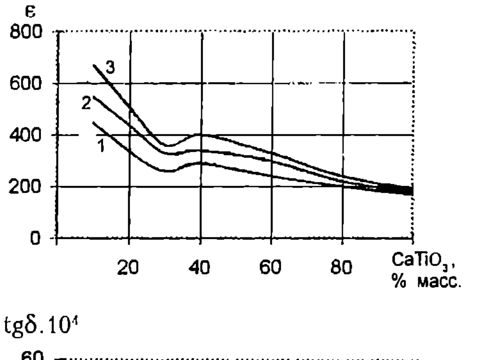
Титанат стронция имеет структуру перовскита кубической модификации с параметром ячейки $a=b=c$=3,904 Å. Он является сегнетоэлектриком с температурой точки Кюри - 263°С; однако, при температуре -163°С $SrTiO_3$ претерпевает структурный фазовый переход, который также считают переходом в полярную фазу (сегнетоэлектрическую или антисегнетоэлектрическую) [16]. Спеченные керамические образцы $SrTiO_3$ имеют ε_{20}=260-280; ТКЕ=-2800 $.10^{-6}$ K^{-1}; $tg\delta_{20}$=0,0005. На основе $SrTiO_3$ с добавкой минерализатора ZrO_2 разработан материал по гр. ТКЕ М3300 с ε~280 [93]. Недостатком материала (наименование Т-250) является его высокая температура спекания, не ниже 1450°С. Это обстоятельство ограничивает применение керамики Т-250 некоторыми номиналами высоковольтных конденсаторов.

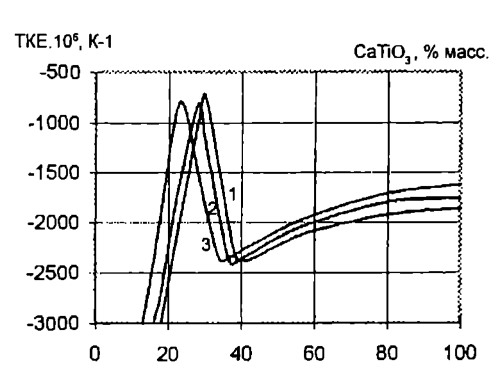
В керамических материалах группы М1500 для изготовления конденсаторов низкого напряжения используются составы системы $SrTiO_3$-$CaTiO_3$-$SrNb_2O_6$, имеющие диэлектрическую проницаемость ~200. В этой же системе могут быть получены материалы с низкой температурой спекания при добавке минерализаторов оксидов бора и цинка.

Стронций-висмут-кальциевые титанаты. Известно, что в системах $SrTiO_3$-Bi_2O_3.$nTiO_2$ при содержании титанатов висмута до 50% образуются твердые растворы замещения с вычитанием в стронциевой подрешетке. Эти твердые растворы имеют высокую диэлектрическую проницаемость (более 1000); температурная зависимость ε и tgδ имеет максимумы, положение которых смещается по температурной шкале при изменении частоты тока [94]. Позднейшими исследованиями было показано, что твердые растворы стронций-висмутовых титанатов (СВТ) являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом [10]; последнее обусловливает релаксационный характер их поляризации (п.2.1.5).

При добавлении к СВТ титаната кальция возможно получение составов с относительно малыми диэлектрическими потерями, высокой диэлектрической проницаемостью и ТКЕ, свойственным термокомпенсирующим

материалам [95]. На рис.3.18 представлены концентрационные зависимости ε, tgδ и ТКЕ составов $(Sr,Bi_{2/3})TiO_3$-$CaTiO_3$. Положение максимума ТКЕ определяется в основном соотношением титанатов стронция и кальция в твердом растворе, а острота максимумов ТКЕ зависит от количества титаната висмута. Чем больше титаната висмута содержится в СВТ, тем более пологим является максимум ТКЕ. Положение концентрационного максимума tgδ не зависит существенным образом от количества титаната висмута в твердом растворе, в то время как его величина определяется именно количеством $Bi_2Ti_3O_9$. При содержании $Bi_2Ti_3O_9$ менее 3% максимум tgδ не наблюдается.





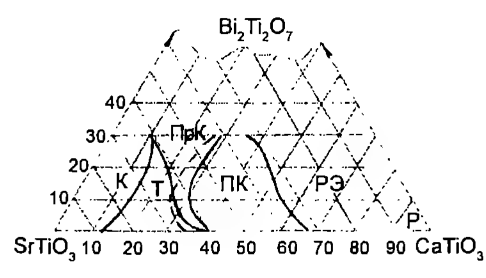


Рис. 3.18 Концентрационные зависимости ε, tgδ и ТКЕ в системе $SrTiO_3$ - $CaTiO_3$ - $Bi_2Ti_2O_7$ при содержании $Bi_2Ti_2O_7$, в % масс.: 5% (1); 10% (2); 20% (3)

Подобные зависимости объясняются, если рассмотреть систему $SrTiO_3$-$CaTiO_3$ -Bi_2O_3.nTiO_2 и обратить внимание на то, что в бинарной системе $SrTiO_3$-$CaTiO_3$ существуют морфотропные фазовые переходы из кубической фазы $SrTiO_3$ в тетрагональную, затем в почти кубическую, ромбоэдрическую и ромбическую фазу $CaTiO_3$ [63]. Эти фазовые переходы сохраняются и при добавлении третьего компонента - титаната висмута [28, 96] (рис.3.19).

Рис. 3.19 Фазы в концентрационном треугольнике $SrTiO_3$ - $CaTiO_3$ - $Bi_2Ti_2O_7$.

К - идеально кубическая
Т - тетрагональная
ПрК - примерно кубическая (близкая к тетрагональной)
ПК - почти кубическая
РЭ - ромбоздрическая
Р - ромбическая ($CaTiO_3$)

Из рисунка видно, что линия максимальных ТКЕ почти совпадает с фазовой границей между областями твердых растворов с тетрагональной и почти кубической структурами, т.е. с морфотропной фазовой границей (п.3.1).

Таким образом, для системы СВТ-$CaTiO_3$ высокая диэлектрическая проницаемость, характерная для твердых растворов на основе титаната стронция, наблюдается при относительно низких значениях ТКЕ, соответствующих группам М1500 и М750. Выбор оптимальной концентрации компонентов позволяет при этих условиях получать низкие значения tgδ.

Такая совокупность параметров вызвана существованием в области МФП двух фаз с различными температурными характеристиками ε и tgδ [97].

На основе составов тройной системы разработаны материалы ТВ/-750, ТВ/-1500 и ТВ/-2200 с ε~240-260, а также материалы Т-320 и Т-500 с ε =320 и 500, при более высоких значениях ТКЕ: -3200.10^{-6} $К^{-1}$ и $-4500\ .10^{-6}$ $К^{-1}$ соответственно [98]. Модифицируя стронций-висмутовые титанаты титанатом лантана, можно получать материалы с ε от 300 до 500 при больших отрицательных значениях ТКЕ.

Главным достоинством материалов на основе СВТ является их высокая диэлектрическая проницаемость. Температуры спекания материалов относительно невысоки: 1250-1350°С. К недостаткам этой керамики можно отнести несколько повышенные значения ее tgδ, а также наличие в составе Bi_2O_3, что препятствует применению материалов в монолитных конденсаторах из-за необходимости использовать в качестве электродов платино-палладиевые сплавы. Материалы типа ТВ применяют для подстроечных конденсаторов и некоторых видов однослойных низковольтных конденсаторов.

3.2.3.8. Алюминоксидная, магнезиальная и алюмосиликатная керамика

В ряде случаев для изготовления конденсаторов малой емкости, в особенности высоковольтных и подстроечных, используют керамику на основе силикатов - цельзиановую и форстеритовую, а также различные виды высокоглиноземистой керамики.

Керамика с высоким содержанием Al_2O_3 (высокоглиноземистая) имеет большое значение в электронной технике как установочный материал, отличающийся высокими электроизолирующими свойствами, механически прочный и устойчивый к внешним воздействиям. Эти материалы применяются для корпусов электровакуумных приборов СВЧ, подложек гибридных микросхем, корпусов ИС и других деталей. Основой этих материалов является глинозем Al_2O_3, имеющий ряд кристаллических модификаций, основные из которых - α, β и γ. Наиболее устойчивой является модификация α, имеющая структуру корунда. β-модификация представляет собой полиалюминаты щелочных и щелочноземельных металлов - $Na_2O.11Al_2O_3$, $CaO.6Al_2O_3$ и др. (следствие технологии получения глинозема). γ-модификация - кубической структуры; при нагревании до 1400°С она переходит в α-модификацию.

Свойства чистой α-Al_2O_3: ε=11, $tg\delta=1.10^{-4}$ при 1 МГц, $E_{пр}$=45-60 кВ/мм. Особенностью оксида алюминия является его высокая твердость (9 по шкале Мооса), уступающая только твердости алмаза. К высокоглиноземистой относится керамика с содержанием Al_2O_3 свыше 90%. Промышленные марки керамики носят названия микролит, алюминоксид, ультрафарфор и др. Наиболее распространены в электронике материалы с содержанием Al_2O_3 91-94% - ВК-94 (известная также как 22ХС) и ультрафарфор УФ-61. В этих керамических материалах температура спекания снижается от 1700°С до 1600°С за счет введения добавок минерализаторов - оксидов SiO_2, Cr_2O_3, MnO и стеклообразующих оксидов. Минерализатор представляет собой низкоплавкую эвтектику, которая обеспечивает жидкофазное спекание керамики [5,99]. По свойствам эти материалы близки к свойствам чистой α-Al_2O_3. Они применяются для изготовления подложек, оснований, корпусов электровакуумных приборов и интегральных схем.

Материалы с содержанием α-Al_2O_3 свыше 99% содержат добавки минерализаторов без стеклообразователей. Керамика с добавкой MgO (до

0,3%масс.) называется поликором и представляет собой почти чистый и беспористый оксид алюминия. Температура спекания поликора - 1800-1900°С [99,100]. Снижения температуры спекания керамики с содержанием Al_2O_3 свыше 99% до 1570-1630°С удалось добиться путем выбора минерализатора ZrO_2 или HfO_2 [100]. Для керамики с высоким содержанием Al_2O_3 предпочтителен вакуумный или водородный обжиг. Материалы применяются в качестве диэлектрика подстроечных конденсаторов СВЧ-диапазона и специальных высокотемпературных монолитных конденсаторов [102].

При добавлении к глинозему минерализаторов, стеклообразующих оксидов и глины с большой связующей способностью в количестве до 30% удается снизить температуру спекания керамики до уровня ниже 1400°С, что позволяет применять ее для изготовления низковольтных конденсаторов широкого назначения группы П100 (керамика УФ-53) [5]. Структура керамики УФ-53 представляет собой кристаллы корунда, сцементированные тонкими прослойками стекла.

Магнезиальная керамика. Материалы на основе силикатов магния и оксида магния находят широкое применение в электронной технике [94]. Наиболее известны среди них стеатитовые материалы, основой которых является метасиликат магния $MgO.SiO_2$ в кристаллической модификации клиноэнстатит или протоэнстатит [5,103]. Благодаря малой абразивности и высоким электрическим свойствам эти материалы нашли широкое применение при изготовлении разнообразных установочных деталей радиоэлектронной аппаратуры.

В конденсаторостроении, в частности, для изготовления высоковольтных и подстроечных конденсаторов, применяются материалы на основе ортосиликата магния $2MgO.SiO_2$-форстерита. Отличительной особенностью форстеритовой керамики является ее высокий температурный коэффициент линейного расширения, равный $(10\text{-}11).10^{-6}$ K^{-1} в интервале температур от 20 до 900°С, близкий по величине к ТКЛР конденсаторной керамики на основе титанатов.

Сырьем для изготовления форстеритовой и стеатитовой керамики является тальк, природный минерал состава $3MgO.4SiO_2.H_2O$. При нагревании тальк подвергается дегидратации и разложению. Продуктом разложения талька при нагреве является метасиликат магния $MgO.SiO_2$. Для связывания освободившегося при разложении талька кремнезема и образования метасиликата магния вводится оксид магния или магнезит:

$$3MgO.4SiO_2.H_2O + MgO \rightarrow 4(MgO.SiO_2) + H_2O.$$

При добавлении к метасиликату магния оксида магния или магнезита получают форстерит:

$$MgO.SiO_2 + MgO \rightarrow 2MgO.SiO_2.$$

Обжиг талька, используемого в качестве промежуточного продукта для получения форстерита, рекомендуется производить при температурах 1200-1350°С.

Помимо компонентов, образующих основную кристаллическую фазу магнезиальной керамики, вводятся стеклообразующие добавки и минерализаторы, позволяющие снижать температуру спекания. Так, в состав широко распространенного форстеритового материала Ф-58 вводятся добавки боратов (в частности, в виде минерала ашарита $2MgO.B_2O_3.H_2O$), карбоната бария и других.

Температура обжига стеатитовой керамики составляет 1320-1370°С, форстеритовой - 1350-1380°С.

В некоторых случаях, при необходимости получить большие, чем у форстерита, коэффициенты линейного расширения, применяют материалы из керамики оксида магния MgO с ТКЛР=12 $.10^{-6}$ K^{-1} . Керамика из чистого MgO спекается при очень высокой температуре, ~1800-1900°С. Для снижения температур спекания в состав керамики вводят стеклообразующие добавки. Технология керамики на основе MgO (периклазовой керамики) осложняется высокой химической активностью этого оксида и его склонностью к гидратации [103].

Цельзиановая керамика. Цельзиан ($BaO.Al_2O_3.SiO_2$), или бариевый полевой шпат, имеет малые диэлектрические потери и малый коэффициент линейного расширения, что делает его перспективным для изготовления некоторых видов высоковольтных высокочастотных конденсаторов. Цельзиан получают совместным обжигом каолина с карбонатом бария:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + BaCO_3 \rightarrow BaO.Al_2O_3.2SiO_2 + CO_2 + H_2O.$$

Синтезированный спек цельзиана вводят в массу, в которую добавляют боросодержащие добавки, в том числе ашарит. Весьма важным является характер кристаллической модификации цельзиана. Гексагональной модификации цельзиана присуще полиморфное фазовое превращение при 300°С, сопровождающееся резким изменением объема. Это может привести к растрескиванию изделий при обжиге. Материал на основе моноклинной модификации цельзиана не имеет полиморфных превращений, что обеспечивает более высокие электрические свойства изделий. Моноклинный цельзиан полностью образуется при обжиге на температуру 1400°С[5].

3.2.4. Термостабильная СВЧ-керамика с высокой диэлектрической проницаемостью

Высокочастотная керамика с высокой диэлектрической проницаемостью в ряде случаев находит применение в СВЧ-устройствах не только как диэлектрик конденсаторов, но и как материал, позволяющий уменьшить габариты СВЧ-электронных схем. Эффект миниатюризации основан на том, что длина электромагнитной волны в диэлектрике сокращается в $\sqrt{\varepsilon}$ раз, при этом размеры микросхемы уменьшаются в ε раз [104].

Керамические диэлектрики с высокой проницаемостью применяются в технике СВЧ для изготовления диэлектрических резонаторов, подложек микросхем, элементов фильтров и других деталей, во многом определяющих развитие электроники СВЧ.

Подложки гибридных микросхем СВЧ в отличие от подложек радиочастотных схем играют роль не только механической и электроизоляционной основы конструкции, но и роль среды, в которой распространяется электромагнитная энергия. Наиболее важными параметрами керамики являются в этом случае ε и $tg\delta$. Величина ε определяет габариты микросхемы. Кроме того, при повышении ε снижаются потери на излучение, т.к. обычно в микросхемах используются несимметричные полосковые волноводы.

В случае применения керамики в качестве объемных резонаторов определяющим является требование низких диэлектрических потерь, от которых зависит добротность резонаторов. Необходимая величина ε зависит от рабочей частоты, типа возбуждающих волн и требований к оптимальным геометрическим размерам. Особенно важное значение приобретает термостабильность, т.к. она определяет температурный коэффициент резонансной частоты резонатора. Поэтому температурный коэффициент диэлектрической проницаемости СВЧ-керамики ТКε должен быть близким к 0 [104,105].

Среди многочисленных соединений и твердых растворов - основ высокочастотной керамики - наиболее распространенными СВЧ-материалами, отвечающими предъявляемым к ним требованиям, являются следующие (табл.3.4).

Таблица 3.4

Наиболее распространенные керамические материалы с высокой диэлектрической проницаемостью для изделий техники СВЧ

№ пп.	Основная кристаллическая фаза	Диапазон частот, ГГц	ε	Q.f, ГГц
1	Барийлантаноидные тетратитанаты	0,5 - 5,0	75 - 91	5000 - 9000
2	Полититанаты бария $BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ [106]	2,0 - 15	36 - 40	40 000 - 50 000
3	Твердые растворы $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ (АЛТК)	5,0 - 45	39 - 40	50 000 - 55 000
4	Твердые растворы $(Zr_{0,8}Sn_{0,2})TiO_4$ [107]	5,0 - 45	38 - 39	45 000 - 50 000

Барийлантаноидные тетратитанаты являются основой ряда материалов, принятых в мировой практике. В отечественной технике используется материал ТБНС, имеющий формулу $Ba(Sm_{0,8}Nd_{0,2})Ti_4O_{12}$. В области этих соединений, как показано выше, достигается ТКε=0. Характеристики материала ТБНС исследованы в ряде работ [108-111]. Наивысшие показатели резонаторов из этого материала достигаются при химическом синтезе его основной кристаллической фазы (см. п.2.3.5). Прецизионная корректировка ТКε материала может быть достигнута путем введения малых добавок соединений $BaNd_2Ti_4O_{12}$ (ТБН) и $BaSm_2Ti_4O_{12}$ (ТБС). Зависимость tgδ от частоты для материала ТБНС и этих соединений показана на рис. 3.20. Специально отработанной технологией совместного осаждения получают керамический материал ТБНС-Р, обладающий при ε=82 экстремальной для этого класса материалов характеристикой Q.f=9000 [112].

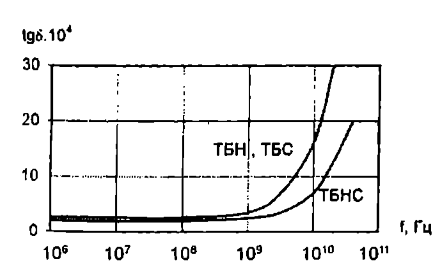


Рис. 3.20 Частотная зависимость tgδ материалов ТБНС, ТБН и ТБС

В системе $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ (АЛТК) также получают значение ТКε=0 (см. рис.3.5). Наибольших значений добротности можно достичь только при химическом синтезе АЛТК и высокой чистоте исходного продукта в области составов кубической модификации [110], имеющих при ε=40 - 48 (в зависимости от состава) характеристику Q.f=40 000 - 55 000.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и добротности материалов ТБНС и АЛТК представлена на рис.3.21 и 3.22. Видно, что в широком диапазоне частот материалы не имеют дисперсии ε*. На рис.3.23 показана зависимость tgδ этих же материалов в субмиллиметровой области длин волн.

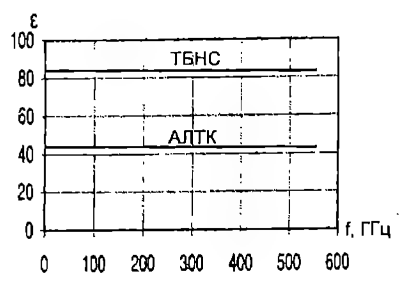


Рис. 3.21 Частотная зависимость диэлектрической проницаемости материалов ТБНС и АЛТК

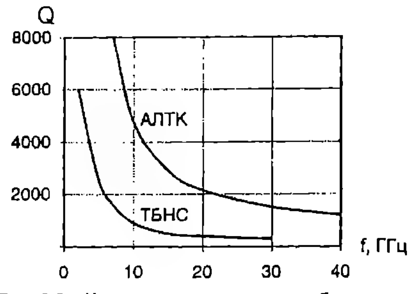


Рис. 3.22 Частотная зависимость добротности материалов ТБНС и АЛТК

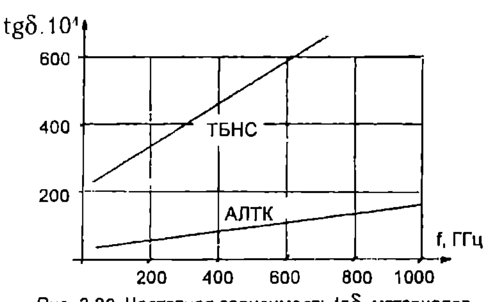


Рис. 3.23 Частотная зависимость tgδ материалов ТБНС и АЛТК в области миллиметровых и субмиллиметровых длин волн

Более высокие значения добротности достигаются при меньших диэлектрических проницаемостях, ε=29 - 30. При этом используются материалы в системах $Ba(Ta_{2/3}Zn_{1/3})_{1-x}Ti_xO_3$ и $Ba(Ta_{2/3}Zn_{1/3})_{1-x}Zr_xO_3$. Достигаемая величина произведения Q.f для них превышает 100 000 [110, 111]. Характеристики керамических материалов и изделий микроволновой техники указаны в каталогах фирм [113,114].

3.3. Керамические материалы для конденсаторов 2 типа - конденсаторная сегнетокерамика

3.3.1. Требования к конденсаторной сегнетокерамике

Общие требования к этому классу материалов сводятся к следующим.

1. Наибольшая величина диэлектрической проницаемости при ее наименьшем изменении в рабочем интервале температур и напряженностей электрического поля. Если существование широкой номенклатуры групп по ТКЕ для высокочастотной керамики обусловлено потребностями радиоэлектронной аппаратуры в термокомпенсации характеристик компонентов, то существование нескольких групп стабильности в конденсаторной сегнетокерамике - результат инженерного компромисса по сочетанию нужных величин диэлектрической проницаемости и ее температурной стабильности.

2. Наименьшая величина tgδ.

3. Наибольшее значение удельного объемного сопротивления.

4. Наибольшие значения электрической и механической прочности, наименьшая склонность к электрохимическому старению.

5. Наименьшая зависимость характеристик от напряженности электрического поля (нелинейность), наименьший пьезоэффект.

6. Дешевизна исходных материалов.

Конденсаторные сегнетокерамические материалы следует разделить на две большие группы - материалы с максимальной диэлектрической проницаемостью (группы Н70, Н90 или 2F, отчасти 2Е по МЭК, табл.1.2) и материалы с повышенной температурной стабильностью диэлектрической проницаемости, к которым относятся материалы остальных групп. Такое разделение вызвано отличиями в физико-химической природе и принципах построения материалов.

3.3.2. Материалы с максимальной диэлектрической проницаемостью

3.3.2.1. Материалы на основе титаната бария

Основное свойство этих материалов - как можно большая величина ε, что достигается при сравнительно невысокой ее температурной стабильности. Необходимым условием достижения высокой ε является положение точки Кюри материала вблизи комнатной температуры. Применение индивидуальных соединений - сегнетоэлектриков как основы технических материалов в этом случае нецелесообразно ввиду их недостаточно высокой диэлектрической проницаемости и неблагоприятной температурной зависимости ε. Так же, как и в случае высокочастотной керамики, для получения технических материалов используют образование твердых растворов. При этом выбирают такую концентрацию компонентов, чтобы точки Кюри твердого раствора находились в области температур вблизи комнатной. Наиболее распространены материалы на основе титаната бария. Второй компонент твердых растворов, как правило, - несегнетоэлектрическое соединение, добавка которого понижает температуру точки Кюри. Практически используются твердые растворы в нескольких бинарных системах при изовалентном замещении ионов.

Система $BaTiO_3$-$SrTiO_3$. В этой системе образуется непрерывный ряд твердых растворов, что приводит к закономерному снижению как температуры точки Кюри, так и температур фазовых переходов между тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической модификациями.

Зависимость ε (Т) составов данной системы и фазовая диаграмма приведены на рис.3.24, 3.25 [63].

Видно, что максимумы ε в температурной зависимости острые, что указывает на неразмытость фазового перехода в точке Кюри.

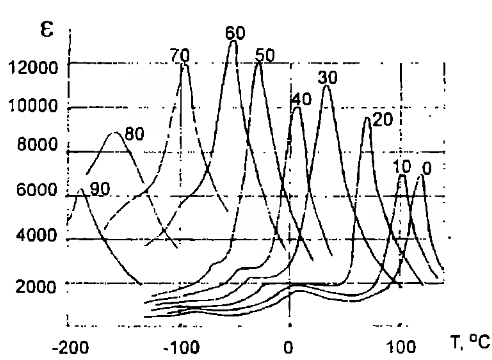


Рис. 3.24 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости составов системы (Ba,Sr)TiO_3. Цифры на кривых указывают на содержание $SrTiO_3$ в % мол.

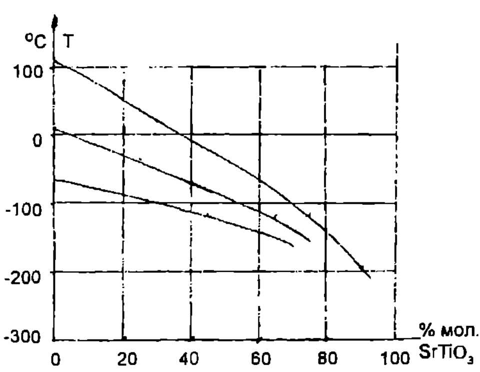


Рис. 3.25 Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе $BaTiO_3$-$SrTiO_3$

Система $BaTiO_3$-$CaTiO_3$. В этой системе образуются твердые растворы при содержании титаната кальция до 25% мол. [115]. Интересно, что в области существования твердых растворов температура точки Кюри меняется незначительно, тогда как положения низкотемпературных фазовых переходов понижаются с ростом концентрации $CaTiO_3$ (рис.3.26).

Система $BaTiO_3$-$BaZrO_3$. В этой системе твердые растворы образуются во всем интервале концентраций компонентов. Особенностью этой системы является то, что с увеличением концентрации $BaZrO_3$ температура сегнетоэлектрического фазового перехода (точки Кюри) уменьшается, а температурные положения второго и третьего фазовых переходов возрастают, так что при содержании $BaZrO_3$ 13-15%мол. все фазовые переходы происходят

в одной температурной области (рис.3.27) [116]. Фазовые переходы в составах этой системы являются размытыми (рис.3.28). Причиной этого является сосуществование в керамике в указанной области концентраций тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической фаз. Степень размытия фазовых переходов определяется степенью формирования кристаллической структуры и размером зерна керамики, рис.3.29 [117].

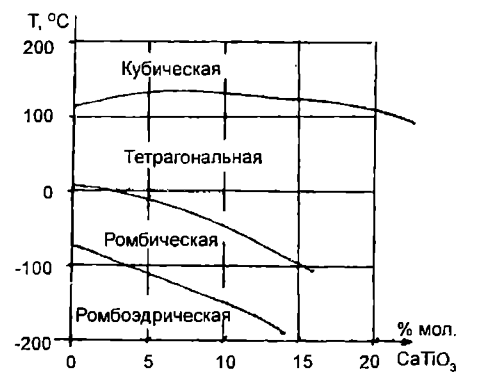


Рис. 3.26 Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе $BaTiO_3$-$CaTiO_3$

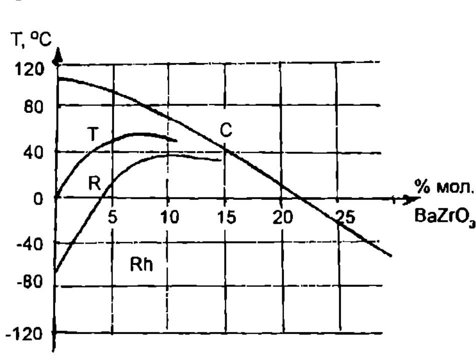


Рис. 3.27 Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе $BaTiO_3$-$BaZrO_3$

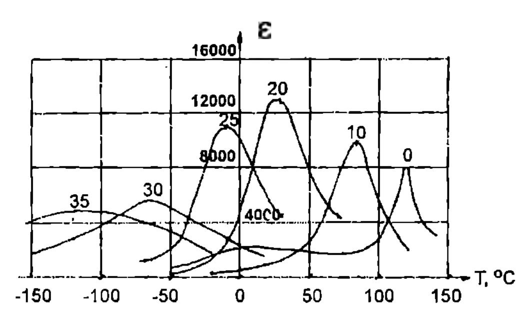


Рис. 3.28 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $BaTiO_3$-$BaZrO_3$. Цифры на кривых указывают на содержание $BaZrO_3$ в % мол.

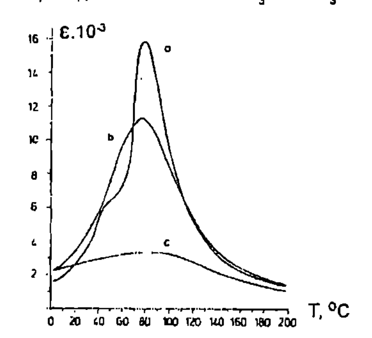


Рис. 3.29 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики состава $(Ba_{0,87}Ca_{0,13})(Ti_{0,88}Zr_{0,17})O_3$ при различных средних размерах зерна: a - 40 мкм; b - 15 мкм; c - 5 мкм

Система $BaTiO_3$-$BaSnO_3$ подобна системе $BaTiO_3$-$BaZrO_3$, рис.3.30 [118], включая и размытый фазовый переход в составах системы, степень размытия которого определяется теми же факторами.

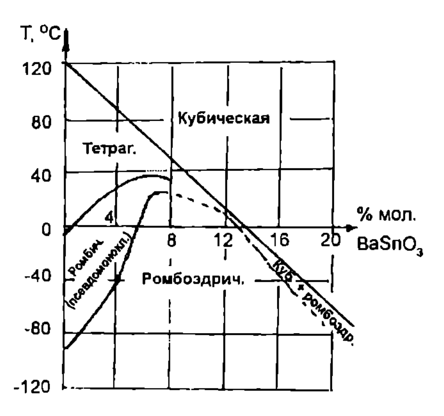


Рис. 3.30 Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе $BaTiO_3$-$BaSnO_3$

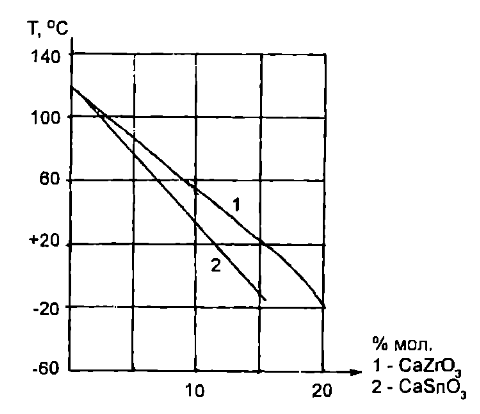


Рис. 3.31 Зависимость температуры точки Кюри в системах $BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ и $BaTiO_3$ - $CaSnO_3$ от концентрации компонентов

Системы $BaTiO_3$-$CaZrO_3$ и $BaTiO_3$-$CaSnO_3$. В этих системах, во многом подобных, твердые растворы образуются в ограниченной области концентраций компонентов, при содержании несегнетоэлектрического компонента примерно до 20%мол. [63]. На рис.3.31 приведена концентрационная зависимость температуры точки Кюри. Фазовые переходы являются размытыми.

Электрические свойства составов многокомпонентных систем при изовалентном замещении ионов, как правило, не дают принципиально новых качеств образующихся твердых растворов.

В состав большинства керамических материалов для конденсаторов группы Н90, как правило, вводится ряд добавок, имеющих различное назначение. В первую очередь это размытие фазового перехода и тем самым сглаживание температурной зависимости ε. С этой целью вводят добавки оксидов редкоземельных элементов (Nd_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3), ниобия и другие. Введенные добавки оксидов образуют с основным твердым раствором (A_1^{2+}, A_2^{2+})(B_1^{4+}, B_2^{4+}) твердые растворы гетеровалентного замещения, также смещающие точку Кюри и, главным образом, размывающие фазовый переход. Отметим, что все твердые растворы образуются в процессе высокотемпературного обжига керамики. Поэтому в ряде случаев одновременно вводят добавки минерализаторов, облегчающих образование твердых растворов и снижающих температуру спекания керамики.

В качестве примера можно привести взаимодействия в системе $BaTiO_3$-$BaZrO_3$ - Nb_2O_5 [119]. При введении в твердый раствор $BaTiO_3$-$BaZrO_3$ добавки Nb_2O_5 точка Кюри смещается в область более низких температур, величина диэлектрической проницаемости при этом уменьшается (рис.3.32). При введении оксида цинка в керамику с добавкой Nb_2O_5 температура спекания твердых растворов снижается на 100-200°С, а диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре увеличивается почти в 10 раз. Исследования показали, что исходный твердый раствор имеет размер зерен керамики 10-30 мкм, образцы с добавкой 1%мол. Nb_2O_5 представляют собой кристаллы твердого раствора кубической модификации размером 4-6 мкм, окруженные второй фазой, тормозящей рост кристаллов. Поверхностная фаза представляет собой несегнетоэлектрическое соединение $Ba_{10}Ti_8Nb_2O_{31}$ с ε=60. Появление несегнетоэлектрической фазы на границах зерен обусловливает резкое снижение диэлектрической проницаемости составов. В составах с добавкой оксида цинка размер зерен увеличивается до 20-40 мкм, слои второй фазы вокруг них отсутствуют, диэлектрическая проницаемость составов возрастает. Причина этого - ускорение процесса образования твердых растворов при введении оксида цинка. В данном случае можно предположить образование твердого раствора сложного соединения $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ в матрице основного твердого раствора $BaTiO_3$-$BaZrO_3$.

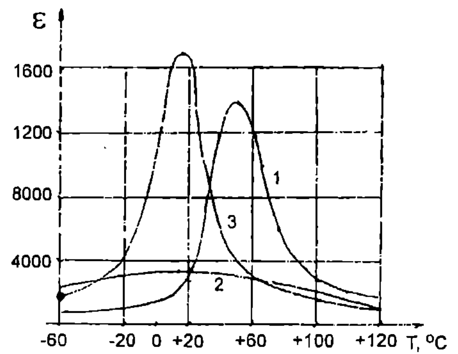
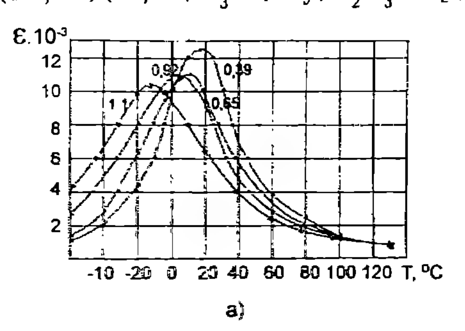


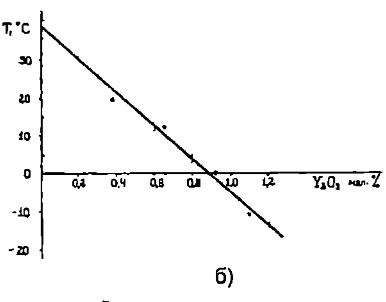
Рис. 3.32 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости составов: 1) твердый раствор $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$, 2) тот же твердый раствор с добавками 1% мол. Nb_2O_5, 3) тот же твердый раствор с добавками 1% мол. Nb_2O_5 и 1% мол. ZnO

К образованию твердых растворов гетеровалентного замещения в ряде случаев приводит и введение добавок редкоземельных оксидов. Если редкоземельный катион по своим размерам может занимать в решетке перовскита кубооктаэдрическое или октаэдрическое положение, то могут

образовываться твердые растворы с замещением как в бариевой, так и в титановой подрешетках. Так, при введении в твердый раствор $BaTiO_3$-$CaSnO_3$ оксида иттрия происходит понижение температуры точки Кюри составов (рис.3.33). Исследование рентгеноэлектронных спектров показало наличие части ионов Y^{3+} в положении, отличном от кубооктаэдрического, т.е. в октаэдрическом положении решетки перовскита. Это дает возможность предположить образование твердых растворов гетеровалентного замещения $(Ba,Ca)(Ti,Sn)O_3 + (x+y)Y_2O_3 \rightarrow [(Ba,Ca)_{1-x}Y_x][(Ti,Sn)_{1-y}Y_y]O_3$.



а)



б)

Рис. 3.33 а) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердого раствора $BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ с добавками оксида иттрия. Цифры на кривых указывают содержание Y_2O_3 в % мол. б) Зависимость температуры точки Кюри от содержания Y_2O_3

Подробное исследование системы $BaTiO_3$-CeO_2, проведенное в работе [120], показало существование Ce^{4+} как в подрешетке бария, так и в подрешетке титана в твердых растворах гетеровалентного замещения:

$$[Ba_{1-x}Ce_{x/2}^{4+}\square_{x/2}][Ti_{1-x}Ce_x^{4+}]O_3.$$

Наиболее высокая диэлектрическая проницаемость керамики достигается при определенной степени сформированности кристаллов - зерен керамики.

Согласно формуле (2.7, п.2.1.1), диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика складывается из индуцированной и ориентационной составляющих, $\varepsilon = \varepsilon_и + \varepsilon_{ор}$. Для увеличения ориентационной составляющей $\varepsilon_{ор}$ необходимо образование развитой доменной структуры зерен. Поэтому при получении керамических конденсаторов режим обжига заготовок выбирают таким, чтобы была обеспечена достаточная величина зерен, обычно 8-20 мкм.

Большая величина кристаллов приводит к чрезмерно резкой зависимости $\varepsilon(T)$, что, несмотря на большую величину ε, недопустимо. Повышенный размер кристаллов вызывает также, в соответствии с изложенным в п.п.2.3.6, 2.3.7, снижение механической прочности керамики.

Рассмотрим свойства некоторых промышленных материалов группы Н90.

Материал БЦН разработан на системе $BaTiO_3$-$BaZrO_3$ с добавками, обеспечивающими высокие диэлектрические свойства. Исходным компонентом для его приготовления является промышленный спек титаната бария. Характеристики материала в значительной степени определяются дисперсностью порошка керамической массы и режимом обжига заготовок [27]. На рис.3.34 приведены зависимости $\varepsilon = f(T)$ керамики БЦН при разной степени дисперсности порошка. С ростом дисперсности и повышением однородности зернового состава исходной шихты температура обжига керамики БЦН снижается на 80-100°С, расширяется интервал спекания. Диэлектрическая проницаемость более 18 000 на образцах из партий с удельной поверхностью $S_{уд}$~6 $м^2/г$ обеспечивается при температуре обжига

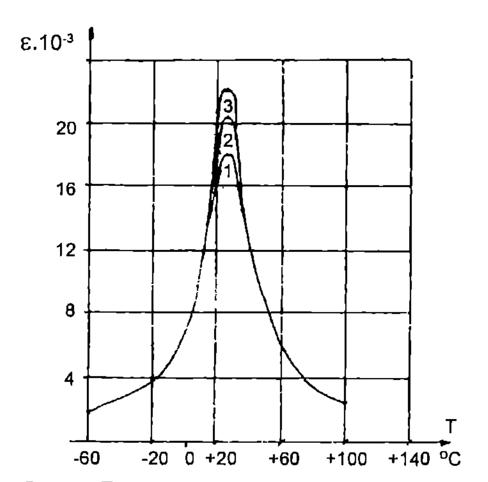


Рис. 3.34 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материала БЦН при различных значениях удельной поверхности исходной шихты. 1 - 0,92 м²/г, 2 - 2 м²/г, 3 - 3 м²/г. ($T_{обж.}$=1300°С)

1280°С. При увеличении дисперсности порошка до $S_{уд}$~2 м²/г температура спекания материала составляет 1220°С, но ε=18 000 достигается только при температуре обжига 1260°С и выше. Указанная зависимость обусловливается микроструктурой керамики. Образцы, спеченные при температуре 1220-1240°С, имеют неоднородную мелкозернистую структуру с размерами зерен основной фазы 2-12 мкм и имеют относительно низкую ε (13 000-14 000). При температурах обжига 1280-1360°С образцы имеют однородную равномерную структуру с размером кристаллов основной фазы 4-12 мкм, до 20 мкм и диэлектрическую проницаемость 18 000-22 000. Температура обжига выше 1360°С приводит к неравномерности структуры керамики за счет появления кристаллов размером до 50 мкм, что вызывает ухудшение свойств материала. Основное назначение материала - диэлектрик однослойных и монолитных конденсаторов низкого напряжения группы Н90 для интервала рабочих температур (-25...+85)°С. Характеристики материала - в прил.2.

Материал Т-10000 (Т-11000)* разработан на основе системы $BaTiO_3$-$CaSnO_3$ с добавками оксидов и минерализатора - глины. Основной исходный материал - технический $BaTiO_3$. Керамика Т-10000 имеет более низкую, чем материал БЦН, диэлектрическую проницаемость (15 000-17 000), но более широкий интервал рабочих температур (-40...+85)°С. Так же, как и в предыдущем случае, свойства материала определяются условиями его приготовления и обжига заготовок. Мелкодисперсные и однородные по гранулометрическому составу порошки материала Т-10000 ($S_{уд}$>1,5 м²/г) обусловливают снижение температуры спекания заготовок,расширение интервала температуры обжига. Высокие значения ε наблюдаются на крупнозернистой керамике с преобладающим размером зерен 20-40 мкм, при этом часть зерен имеет доменную структуру (температура обжига 1320-1380°С). Повышение температуры обжига до 1400°С и более приводит к перестройке структуры керамики - уменьшению размера кристаллов и тем самым к снижению диэлектрической проницаемости. Поэтому стремление к достижению наибольшей ε за счет повышения температуры обжига может привести к обратному результату, если $T_{обж}$ >1400°С. Керамика типа Т-10000 находит наибольшее применение для изготовления однослойных конденсаторов низкого напряжения.

Материалы типа БКИ имеют в основе систему $BaTiO_3$-$CaSnO_3$. Эти материалы отличаются сочетанием высокой диэлектрической проницаемости с повышенной электрической прочностью и относительно малыми диэлектрическими потерями. Добавки, вводимые в твердый раствор $BaTiO_3$-$CaSnO_3$, размывают область фазового перехода и ограничивают размер зерен керамики. Основным исходным сырьем является промышленный спек титаната бария. Свойства керамики мало изменяются в зависимости от

* В производстве применяется несколько разновидностей керамики, принципиально не отличающихся друг от друга.

режима обжига. Повышение дисперсности исходного порошка массы до $S_{уд} > 1 м^2/г$ обеспечивает заданные свойства диэлектрика в диапазоне температур обжига 1260-1380°С. При этом кристаллическая структура керамики является однородной с размером зерен 4-6 мкм. Зависимость ε(Т) для этого материала - на рис.3.35, характеристики - в прил.2. Материал применяется для многослойных конденсаторов на основе тонких керамических пленок в интервале температур -60...+85°С, а также в других видах конденсаторов, где ценны его преимущества [27].

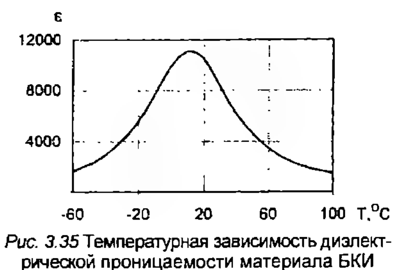


Рис. 3.35 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материала БКИ

Материалы ВС-1, ВС-1А* разработаны на основе системы $BaTiO_3$-$CaZrO_3$. Они отличаются высоким значением диэлектрической проницаемости ε=12 000-14 000, при температурном интервале, в котором соблюдается группа Н90, от -60°С до +85°С [26, 27]. Интервал температур спекания 1320-1360°С. Сырьем является промышленный спек титаната бария. Материалы широко распространены как диэлектрики многослойных и однослойных конденсаторов низкого напряжения. Характеристики материалов - в прил.2.

Материалы для конденсаторов группы Н70.

К конденсаторам группы Н70 относятся некоторые виды однослойных конденсаторов низкого и высокого напряжения. По своей природе материалы для конденсаторов групп Н90 и Н70 одинаковы, но для последних добиваются большего размытия фазового перехода; при этом уменьшается диэлектрическая проницаемость. Практически применяются материалы на основе систем $BaTiO_3$-$CaZrO_3$ (керамика Т-4500) и $BaTiO_3$-CeO_2 (керамика Т-4000, Т-4000а). Концентрационная зависимость температуры точки Кюри в твердых растворах $BaTiO_3$-CeO_2 показана на рис.3.36 [120]. Изделия из этих материалов спекаются при температурах 1360-1400°С; основным сырьем для их приготовления является промышленный спек $BaTiO_3$.

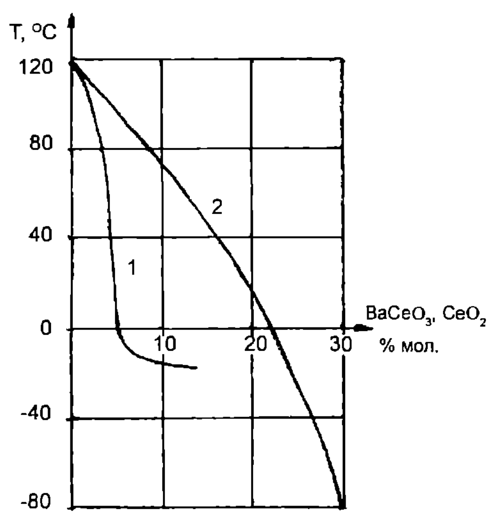


Рис. 3.36 Концентрационная зависимость температуры точки Кюри в системах $BaTiO_3$ - CeO_2 (1) и $BaTiO_3$ - $BaCeO_3$ (2)

Материалы с низкой температурой спекания для конденсаторов группы Н90. Эти материалы имеют важное значение для многослойных конденсаторов монолитной конструкции, так как их использование позволяет применять в качестве электродов удешевленные серебро-палладиевые композиции взамен платино-палладиевых. При этом температура совместного спекания керамики и электрода не должна быть выше 1150°С. Обычный прием снижения температуры спекания - добавка легкоплавкой фазы - имеет ограниченное применение для сегнетокерамики с высокой диэлектрической

---

* В производстве применяется несколько разновидностей керамики, принципиально не отличающихся друг от друга.

проницаемостью, т.к. стеклофаза вызывает значительное понижение ε.

Одним из путей понижения температуры спекания является применение тонкодисперсных порошков исходных материалов, получаемых, как правило, химическим путем. Так, применение титаната бария, полученного путем термического разложения титанилоксалата бария $BaC_2O_4TiO(C_2O_4).4H_2O$ и имеющего удельную поверхность 2-3 м²/г взамен технического $BaTiO_3$, полученного методом твердофазной реакции и имеющего удельную поверхность 0,5-1,0 м²/г, дает возможность снизить температуру спекания материалов на 100-150°С. Для дальнейшего снижения температуры спекания необходимо введение минерализаторов, образующих при спекании незначительное количество жидкой фазы.

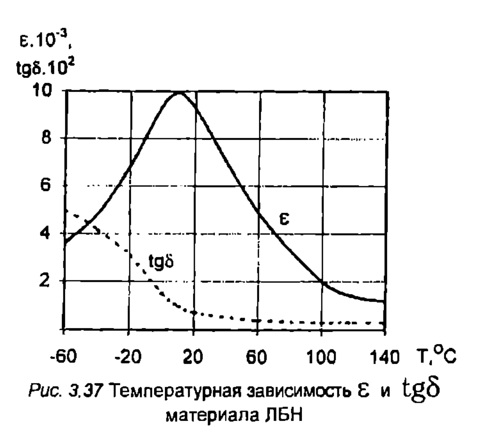
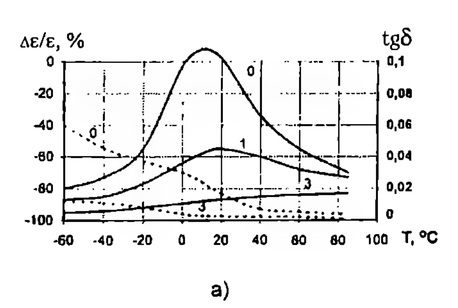


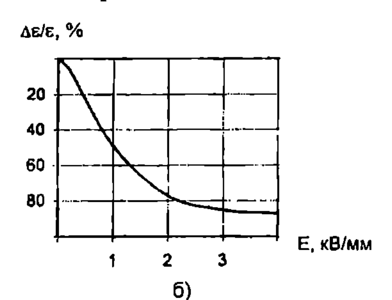
Рис. 3.37 Температурная зависимость ε и tgδ материала ЛБН

Одна из подобных схем реализована в материале ЛБН, в котором, наряду с использованием мелкодисперсного оксалатного $BaTiO_3$, вводится добавка LiF. Эта добавка при взаимодействии с избыточным оксидом бария в $BaTiO_3$ образует жидкую фазу $BaLiF_3$, которая, взаимодействуя с $BaTiO_3$, приводит к образованию твердого раствора $BaTi_{1-x}Li_xO_{3-x}F_x$ со структурой перовскита [121]. Интервал температур спекания материала снижается до значений 950-1050°С, а диэлектрическая проницаемость остается достаточно высокой [122], рис.3.37. Применение мелкодисперсного титаната бария в сочетании с добавками минерализаторов позволили также получить низкоспекающиеся материалы гр.Н90 ВС-4 и другие.

Ниже приведены некоторые общие свойства материалов с максимальной ε.



а)



б)

Рис. 3.38 а) Температурная зависимость ε и tgδ материала ВС-1 при различных значениях напряженности постоянного электрического поля. Цифры на кривых указывают величину напряженности поля в кВ/мм. б) Зависимость ε керамики ВС-1 от напряженности постоянного электрического поля при комнатной температуре

Температурно-полевые зависимости диэлектрической проницаемости для вышеуказанных материалов во многом схожи [123]. Типовая зависимость реверсивной ε и tgδ от температуры при различных значениях напряженности постоянного электрического поля приведена на рис.3.38а для материала ВС-1. При увеличении напряженности поля до 1 кВ/мм температурная характеристика ε сглаживается, а величина ε значительно уменьшается. Некоторое смещение температуры, соответствующей максимуму ε, в сторону более высоких значений вызвано тем, что в сегнетоэлектрической области ε изменяется интенсивнее, чем в параэлектрической области. При E=3 кВ/мм вид температурной характеристики изменяется: происходит подавление

максимума диэлектрической проницаемости, а ее величина резко падает - так, что $\Delta\varepsilon/\varepsilon$~80-90%. Наблюдаемая картина свидетельствует о том, что при E=3 кВ/мм полностью "зажаты" процессы ориентационной поляризации; максимум ε в "области Кюри" отсутствует, т.к. он подавлен ростом $\varepsilon(T)$ в параэлектрической области, где зависимость $\varepsilon(E)$ значительно слабее. При комнатной температуре зависимость $\varepsilon(E)$ при E=3 кВ/мм выходит на участок относительного насыщения (рис.3.38б). Изменение ε при различных напряженностях поля для некоторых материалов - в табл.3.5.

Таблица 3.5

Относительное изменение реверсивной диэлектрической проницаемости для некоторых керамических материалов с максимальной ε при различных напряженностях постоянного электрического поля

Наименование материала	$\Delta\varepsilon/\varepsilon_0$, % при 20°С	
	E=1 кВ/мм	E=3 кВ/ мм
ВС-1	-55	-85
ВС-1А	-50	-85
ВС-4	-35	-70
БКИ	-65	-90
БЦН	-85	-95
Т-11000	-80	-90
Т-4000	-45	-70
ЛБН	-40	-80

Зависимость ε и tgδ от напряженности переменного поля показана на рис.2.9. Видно, что эта зависимость определяется положением температуры точки Кюри материала. С целью снижения нелинейных эффектов, в том числе и зависимости $\varepsilon(E_{\sim})$, точку Кюри современных материалов выбирают ниже комнатной температуры, обычно в пределах 5-15°С.

Старение. Для материалов с точкой Кюри при температуре выше комнатной изменение ε со временем хранения при нормальных условиях достаточно заметно. Так, для керамики Т-8000 (основа - $BaTiO_3$-$BaZrO_3$, T_C=30-35°С) изменение ε достигает 30-40%. Старение керамики может быть ускорено, если ее подвергнуть воздействию ионизирующих излучений, в особенности облучению потоком электронов [124]. В общем виде зависимость диэлектрической проницаемости от времени при облучении показана на рис.3.39.

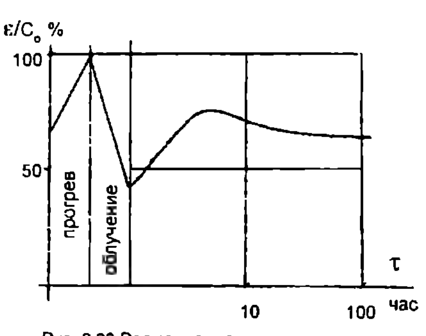


Рис. 3.39 Радиационно-стимулированное старение сегнетокерамики

Влияние облучения на процесс старения можно объяснить, если принять, согласно [125], что в основе этого процесса лежит накопление электрических зарядов на поверхности и несовершенствах зерен керамики. Возникающее при этом сильное электрическое поле, порядка 10^5 В/см, обусловливает перестройку доменной структуры и соответствующее изменение ε керамики в целом, т.е. процесс установления равновесной конфигурации доменов (п.2.1.1) является вторичным процессом, контролируемым накоплением

заряда на ловушках, сконцентрированных в приповерхностных слоях зерен и на неоднородностях и дефектах керамики. Ускорение процесса старения под действием облучения может быть вызвано резким (на порядки) возрастанием темпа генерации свободных электронов.

На рис.3.40 приведены зависимости емкости конденсаторов из материала Т-8000 от времени - естественное старение и старение облученных образцов. Видно, что значения емкости, свойственные конденсаторам через 500 суток хранения, достигаются практически сразу же после их облучения потоком электронов с энергией ~1 МэВ при плотности потока электронов от 2.10^{13} $см^{-2} с^{-1}$ до 4.10^{13} $см^{-2} с^{-1}$.

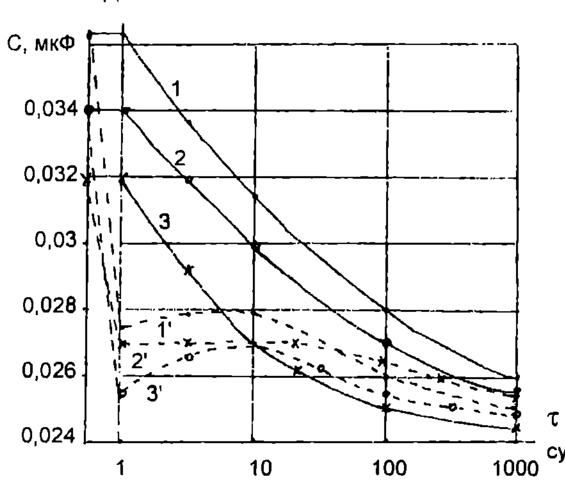


Рис. 3.40 Радиационно-стимулированное старение образцов конденсаторов К10-17 из керамики Т-8000

Старение керамики практически несущественно, если температура хранения превышает точку Кюри, что характерно для большинства современных материалов.

Пьезоэлектрический эффект конденсаторной керамики является нежелательным, т.к. он может привести к возникновению паразитной генерации сигналов конденсаторами, вмонтированными в аппаратуру, при воздействии на нее механических нагрузок. Конденсаторные материалы, являющиеся по своей природе сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом, обладают относительно небольшим пьезоэффектом. Для образцов материалов, описанных выше, при их предварительной поляризации сильным полем величина пьезомодуля $d_{31}=(0,3...2,5).10^{-11}$ Кл/Н, что в несколько раз меньше, чем для $BaTiO_3$.

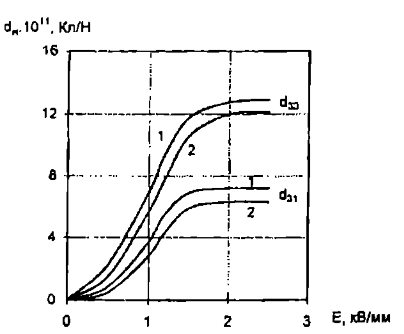


Рис. 3.41 Зависимость пьезомодуля керамики титаната бария от величины и длительности приложения поляризующего поля. Время приложения поля: 1 - 60 мин, 2 - 10 мин

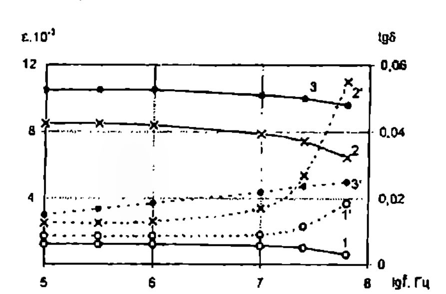


Рис. 3.42 Частотные зависимости ε (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) при комнатной температуре керамических материалов $BaTiO_3$ (1, 1'), Т-8000 ($T<T_c$) (2,2') и БКИ ($T>T_c$) (3, 3')

Однако наиболее важным для практики является то обстоятельство, что керамика приобретает незначительный пьезоэффект при воздействии постоянных полей сравнительно небольшой величины или сильных полей, но действующих в течение небольшого времени [126,127], рис.3.41. Так, воздействие на монолитные конденсаторы гр.Н90 постоянного испытательного напряжения величиной $(2...4)U_н$, приложенного к конденсаторам в течение 10 с, вызывало заметную ЭДС конденсаторов при вибрационной нагрузке

(после усиления генерируемого сигнала ЭДС составляла до 500 мкВ) [12]. Пьезоэффект конденсаторов может быть ликвидирован посредством их прогрева при температуре 150°С в течение 1-2 час без какого-либо ухудшения качества изделий.

Частотные характеристики ε, tgδ материалов определяются температурным положением их точки Кюри (рис.3.42). Видно, что при T_C=40°С рост tgδ материала с частотой более интенсивен, чем у $BaTiO_3$, а при T_C=10°С - менее интенсивен.

3.3.2.2. Материалы на основе свинецсодержащих соединений

Высокие значения диэлектрической проницаемости в точке Кюри индивидуальных свинецсодержащих сегнетоэлектриков $PbTiO_3$, $PbNb_2O_6$, высокое значение спонтанной поляризации и постоянной Кюри-Вейсса некоторых из них (табл.3.6.), а также высокая степень размытия фазовых переходов свинецсодержащих соединений сложного состава делают их перспективными в качестве основ конденсаторных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью. Положительным фактором являются также присущие керамике свинецсодержащих составов относительно низкие температуры спекания.

Таблица 3.6

Фундаментальные физические характеристики некоторых индивидуальных сегнетоэлектриков. Данные для монокристаллов

Химическая формула	Постоянная Кюри-Вейсса, °С	T_C, °С	Спонтанная поляризация, Кл/м², при 20°С	ε при T_C	Структура
$BaTiO_3$	$1,54.10^5$	133	0,16	10 000	перовскит
$KNbO_3$	$2,68.10^5$	430	0,26	4500	перовскит
$PbTiO_3$	$4,10.10^5$	500	0,75	10 000	перовскит
$PbNb_2O_6$	$2,95.10^5$	570	нет данных	24 000	калиево-вольфрам. бронза

Ниже описаны свойства нескольких систем свинецсодержащих перовскитов - основ материалов с максимальной диэлектрической проницаемостью.

Системы на основе магнониобата свинца. Магнониобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ является типичным сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом (п.2.1.5, рис.2.24). При смешивании с другими соединениями со структурой перовскита легко образуются твердые растворы. Наиболее интересны твердые растворы $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$ (рис.3.43а-в). Повысить диэлектрическую проницаемость при комнатной температуре и улучшить размытие кривой ε(Т) можно, вводя в псевдобинарную систему добавки третьего компонента. На рис.3.44а,б показаны зависимости T_C и ε от концентрации добавок, вводимых в исходный твердый раствор $0,9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$0,1PbTiO_3$ [128]. Лучшими свойствами для конденсаторных применений обладают материалы, содержащие от 4 до 5%мол. $PbTiO_3$; среди добавок, вводимых в твердый раствор, наибольший эффект дает $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$.

На основании этой системы получен материал СМНТ с ε~20 000; известны и другие материалы с аналогичными свойствами.

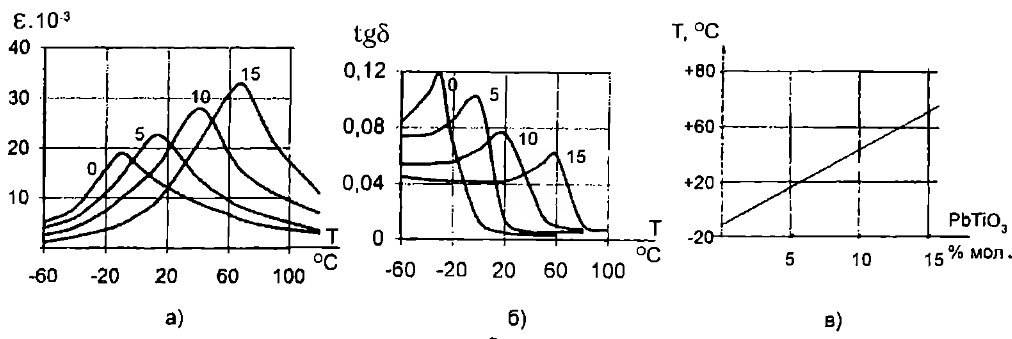


Рис. 3.43 Температурные зависимости ε (а), tgδ (б) и концентрационная зависимость положения точки Кюри в системе $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$ (в). Цифры на кривых соответствуют содержанию $PbTiO_3$ в % мол. f=1000 Гц

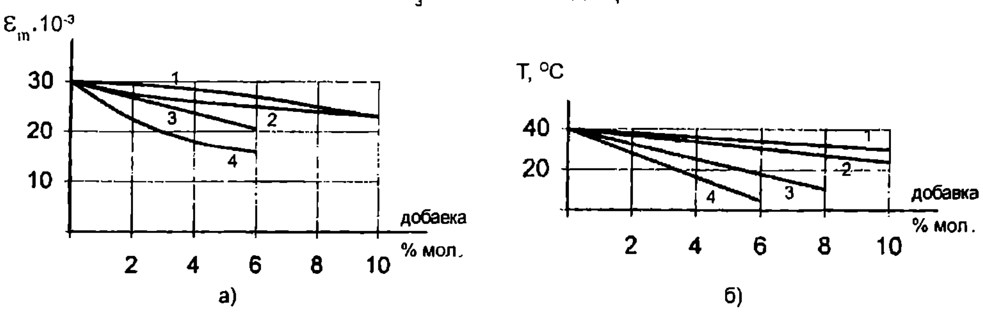


Рис. 3.44 Влияние третьего компонента, вводимого в керамику $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,9}Ti_{0,1}]O_3$, на диэлектрическую проницаемость в максимуме ε_m (а) и температуру точки Кюри (б) при f=1000 Гц. 1 - $PbFe_{1/2}W_{1/2}O_3$, 2 - $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, 3 - $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$, 4 - $NaNbO_3$

Системы на основе феррониобата свинца. Феррониобат свинца $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ имеет точку Кюри при температуре 110°С и неразмытый фазовый переход [10]. В этом отношении он близок к титанату бария. Для получения конденсаторных материалов к феррониобату свинца добавляют соединения, понижающие точку Кюри.

На рис.3.45 представлены зависимости температуры точки Кюри и параметра элементарной ячейки твердых растворов в системе $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$-$PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ от концентрации компонентов, на которых видно наличие излома при содержании феррониобата 40-50%мол. Это свидетельствует о морфотропном переходе между кубическим $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ и ромбоэдрическим искаженным $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. В соответствии с теоретическими представлениями (п.3.1) диэлектрическая проницаемость составов на морфотропной фазовой границе максимальна и достигает 20 000. На основе этой системы разработан конденсаторный материал с низкой температурой спекания [129].

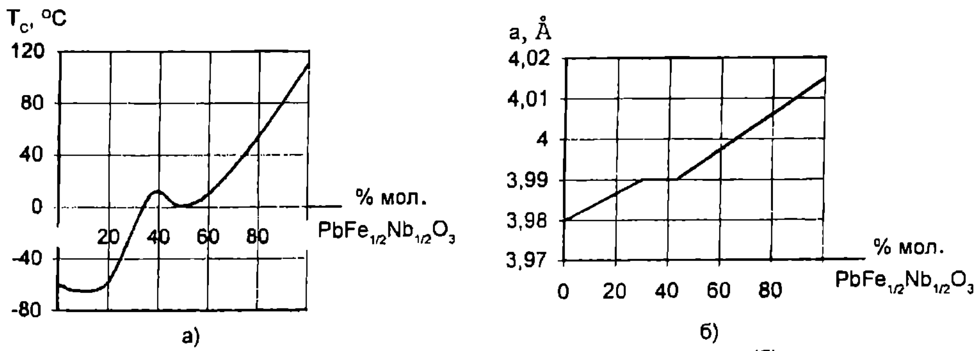


Рис. 3.45 Зависимость температуры точки Кюри (а) и параметра решетки (б) от концентрации компонентов в системе $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ - $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$

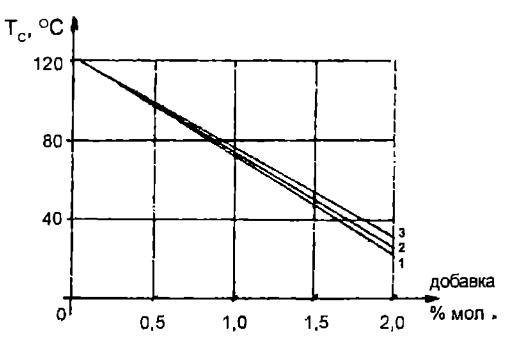
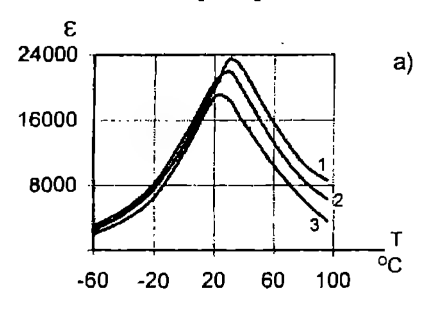


Рис. 3.46 Зависимость температуры точки Кюри от концентрации добавки редкоземельных оксидов к феррониобату свинца. 1 - La_2O_3, 2 - Eu_2O_3, 3 - Nd_2O_3

При добавлении к феррониобату свинца оксидов редкоземельных элементов также понижается температура точки Кюри (рис.3.46); значение ε превышает 20 000 (рис.3.47), а температура спекания составов составляет 1050°С.

Наиболее высокие значения диэлектрической проницаемости удается реализовать в системе $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$-$PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$. Ферротанталат свинца - сегнетоэлектрик с T_C = -40°С. Феррониобат и ферротанталат свинца образуют непрерывный ряд твердых растворов; изменение постоянной решетки подчиняется правилу Вегарда, а температура точки Кюри линейно зависит от концентрации компонентов (рис.3.48). При содержании $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ 60%мол. величина ε при комнатной температуре составляет 25 000-27 000 [130].



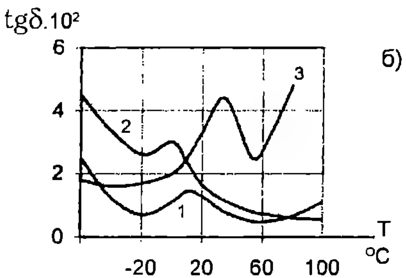
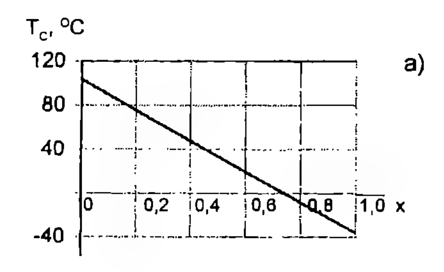


Рис. 3.47 Температурные зависимости ε (а), tgδ (б) керамики феррониобата свинца с добавками оксидов РЗЭ. Обозначения те же, что и на рис. 3.46



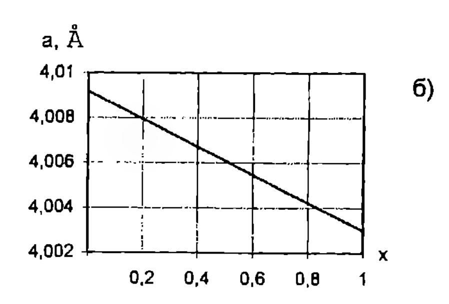


Рис. 3.48 Зависимость положения температуры точки Кюри (а) и параметра решетки (б) от концентрации компонентов в системе $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ - $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

Приведенными примерами не исчерпывается перечень систем свинецсодержащих соединений, перспективных для получения керамики с максимальной диэлектрической проницаемостью [131]. Имеются сведения, в частности, о материалах на основе систем $PbTiO_3$-$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [132], $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$-$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$ [133], $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbCa_{1/2}W_{1/2}O_3$-$PbTiO_3$ [134] и других.

Общие свойства свинецсодержащей керамики с точкой Кюри вблизи комнатной температуры принципиально не отличаются от свойств материалов на основе $BaTiO_3$. Температурно-полевая характеристика для одного из свинецсодержащих керамических материалов приведена на рис.3.49. Следует

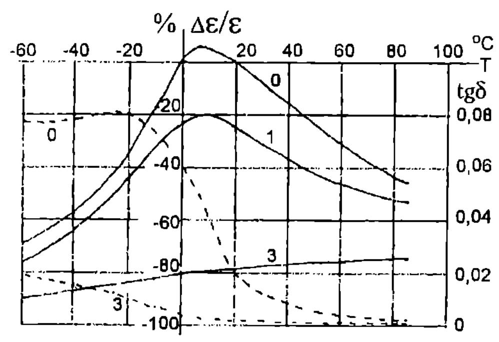


Рис. 3.49 Температурно-полевые зависимости ε (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) материала СМНТ

остановиться на частотных характеристиках свинецсодержащих материалов. Многим из них, в особенности материалам на основе магнониобата свинца, присуща релаксационная поляризация, связанная с размытым характером фазового перехода (п.2.1.5, рис.2.24). В ряде публикаций эти материалы получили название "релаксорные". С нашей точки зрения, такое название не имеет физического смысла и не может служить характеристикой класса материалов. Керамика на основе феррониобата свинца, несмотря на размытый фазовый переход, не показывает зависимостей ε и tgδ от частоты в диапазоне 10^3-10^6 Гц.

Особенности технологии свинецсодержащих материалов. Технология приготовления свинецсодержащих материалов и обжига заготовок конденсаторов из них имеет ряд особенностей по сравнению с общей схемой технологии конденсаторной керамики.

К ним относится прежде всего специфика синтеза основ материалов и обжига заготовок, вызванная высокотемпературным испарением оксида свинца. Данные о значениях упругости паров оксида свинца приведены в табл.3.7. (согласно [135]).

Таблица 3.7

Упругость паров оксида свинца при различных температурах

Температура,°С	750	850	950	1050	1100	1200	1300
Упругость паров, мм рт.ст.	0,02	0,36	1,8	7,5	14,9	51,4	150

Видно, что оксид свинца при температуре выше 750°С интенсивно испаряется, вследствие чего нарушается стехиометрия синтезированной шихты или керамики в готовом изделии. Интенсивность испарения PbO может быть уменьшена, если он предварительно связан в виде соединения с другими оксидами. На рис.3.50 показана температурная зависимость степени испарения PbO при обжиге титаната и цирконата свинца. Видно, что для цирконата свинца, образование которого начинается при синтезе из смеси оксидов при температуре 700°С, интенсивность испарения PbO выше, чем для $PbTiO_3$, который образуется при температурах 540-640°С [71,136].

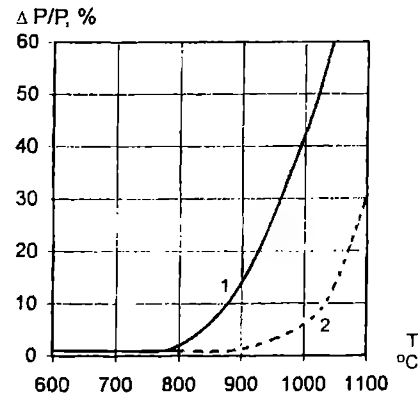


Рис 3.50 Кинетика испарения оксида свинца при обжиге шихты $PbO + ZrO_2$ (1) и $PbO + TiO_2$ (2)

Для керамики на основе сложных свинецсодержащих перовскитов и их твердых растворов с $PbTiO_3$ показано, что при температурах синтеза и обжига не выше 900-1000°С испарение PbO незначительно. При более высоких температурах синтез соединений и обжиг заготовок следует проводить в

атмосфере, обогащенной парами оксида свинца. Практически обжиг выполняют в закрытых наглухо коробах из листового никеля, в которых избыточное давление паров PbO создается применением подсыпки из свинецсодержащего материала. Если температура обжига незначительно превышает 1000°C, то можно проводить обжиг в закрытых тиглях из высокоглиноземистой керамики также с использованием соответствующей подсыпки [71,135,136].

Второй особенностью технологии керамики на основе свинецсодержащих сложных перовскитов является трудность достижения заданного фазового состава. Синтез свинецсодержащих сложных перовскитов из соответствующих оксидов проходит через промежуточную стадию образования фазы со структурой пирохлора. Примесь фазы пирохлора заметно ухудшает электрические свойства материала, а получить однофазный продукт в ряде случаев весьма сложно [137]. С целью уменьшения содержания пирохлорной фазы рекомендуется вначале синтезировать бессвинцовую часть соединения, $FeNbO_4$ или $MgNb_2O_6$ при температуре 1150-1200°C и уж затем проводить синтез исходных феррониобата или магнониобата свинца

$$2PbO + FeNbO_4 \rightarrow PbFeNbO_6\ (PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3)$$

$$3PbO + MgNb_2O_6 \rightarrow PbMgNb_2O_9\ (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3).$$

Последние реакции проходят при температуре 800-850°C и поэтому почти не сопровождаются улетучиванием PbO. Синтезированные продукты имеют примесь пирохлора не более 5%, и она практически отсутствует при спекании изделий, если температура обжига не превышает 1000°C. При температуре обжига выше 1000°C потери оксида свинца вследствие испарения приводят к появлению фазы со структурой пирохлора и уменьшению диэлектрической проницаемости, если не применять вышеописанные меры по сохранению стехиометрии по PbO.

Наконец, оксид свинца является весьма вредным для человека веществом, и производство свинецсодержащей керамики невозможно без обеспечения безопасных условий труда.

3.3.3. Материалы с повышенной стабильностью диэлектрической проницаемости

3.3.3.1. Общие принципы получения материалов

На основе преимущественно однофазных твердых растворов с размытым фазовым переходом невозможно получить сегнетокерамические материалы с малой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры. Такие материалы получают путем сочетания в одном образце двух или нескольких кристаллических фаз с различными положениями точки Кюри [71,138]. В практически наиболее важном случае материалов на основе $BaTiO_3$ используют смеси двух фаз - титаната бария и твердого раствора с РФП с температурой максимума ε в интервале минус 10... +10°C. Вторая фаза имеет зачастую классический для сегнетоэлектриков с РФП характер поляризации релаксационного типа в области радиочастот. Образование двухфазных систем наблюдается у некоторых твердых растворов гетеровалентного замещения титаната бария с добавками простых или сложных оксидов трех- и пятивалентных металлов, ионы которых замещают Ba или Ti. На рис.3.51 приведены концентрационные зависимости T_C твердых растворов в системах $BaTiO_3$-M_2O_3(M_2O_5). Существенно, что в керамических материалах со сглаженной зависимостью ε(T), получаемых на основе

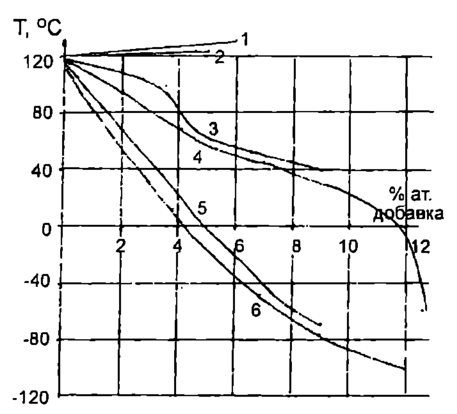


Рис. 3.51 Концентрационные зависимости положения температуры точки Кюри титаната бария с добавками некоторых оксидов. 1 - Al_2O_3; 2 - Yb_2O_3; 3 - Dy_2O_3; 4 - Sm_2O_3; 5 - Pr_2O_3; 6 - Nb_2O_5

гетеровалентного твердого раствора $BaTiO_3$, обе фазы, т.е. титанат бария и твердый раствор с РФП, реализуются в пределах одного зерна (кристаллита), при этом центральная часть зерна представляет собой титанат бария, а оболочка - твердый раствор с РФП. Такую структуру зерен называют зонально-оболочечной (ЗОС).

ЗОС возникает тогда, когда керамика спекается при более низких температурах, чем происходит полное образование твердых растворов $BaTiO_3$-M_2O_3(M_2O_5). Проследим образование ЗОС в керамике на основе твердого раствора $BaTiO_3$-$BaNb_2O_6$ [130, 131]. При реакции в твердой фазе в смеси $BaCO_3$-Nb_2O_5-TiO_2 первоначально появляется фаза $Ba_5Nb_4O_{15}$; реакция полностью заканчивается при 900°С. Далее начинает образовываться ниобат бария со структурой калиево-вольфрамовой бронзы (КВБ):

$$BaCO_3+Nb_2O_5 \xrightarrow{650^oC} Ba_5Nb_4O_{15}+Nb_2O_5 +TiO_2 \xrightarrow{850^oC} Ba_{1+x/2}(Nb_{2-x}Ti_x)O_6 \text{ (структура КВБ).}$$

В смесях $Ba_5Nb_4O_{15}$-TiO_2 взаимодействие протекает с образованием $BaTiO_3$ и твердого раствора на основе $BaNb_2O_6$; последний образуется при температуре выше 1000°С.

В смеси предварительно синтезированных $BaNb_2O_6$ и $BaTiO_3$ взаимодействие происходит при температурах выше 1300°С [141]*). Поэтому при обжиге смесей $BaTiO_3$ и $BaNb_2O_6$ при температурах 1280-1300°С твердый раствор $BaTiO_3$ и $BaNb_2O_6$ образуется только на периферии зерен $BaTiO_3$. По мере увеличения температуры обжига толщина оболочки твердого раствора растет. В согласии с этим механизмом реакции при относительно низких температурах обжига в зависимости ε(Т) проявляется как максимум ε, соответствующий $BaTiO_3$, так и максимум ε, соответствующий твердому раствору (рис.3.52). С повышением температуры обжига максимум ε $BaTiO_3$ в точке Кюри подавляется, максимум ε фазы твердого раствора растет, а температура, соответствующая последнему, повышается, что обусловлено большим количеством $BaTiO_3$, прореагировавшего с ниобатом бария. Аналогичные зависимости были получены и для системы $BaTiO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ [142]. Авторам [142] удалось получить зависимость концентрации висмута по глубине зерна

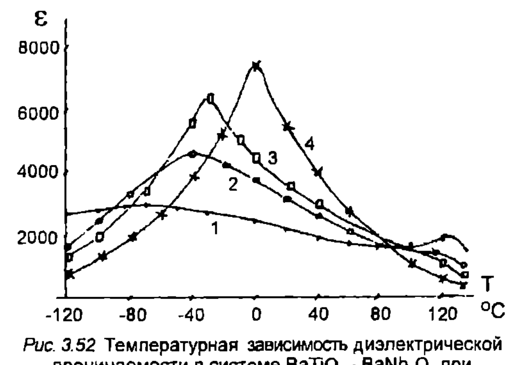


Рис. 3.52 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $BaTiO_3$ - $BaNb_2O_6$ при различных температурах обжига керамики (°С): 1 - 1280; 2 - 1350; 3 - 1420; 4 - 1500

---

*) В работе [144] уточнен состав твердого раствора, образующегося в реакции $(1\text{-}m)BaTiO_3 + m/2\ BaNb_2O_6 \rightarrow (1\text{-}\ 7/8\ m)BaTi_{1\text{-}5x}Nb_{4x}O_3 + m/8\ Ba_3Ti_4O_{15}$, где $x= \frac{m}{8\text{-}7m}$

(методом локального микрорентгеноспектрального анализа, рис.3.53) и показать преимущественное расположение висмута в оболочке зерна. Используя данные электрических свойств фаз, авторы рассчитали свойства ЗОС по уравнению Бруггемана в форме [143]:

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = q\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)^{1/3}. \qquad (3.6)$$

Здесь ε, ε_1, ε_2 - диэлектрические проницаемости, соответственно, зонально-оболочечной композиции, титаната бария и твердого раствора; q - концентрация титаната бария. Результаты расчета совпали с экспериментальными данными.

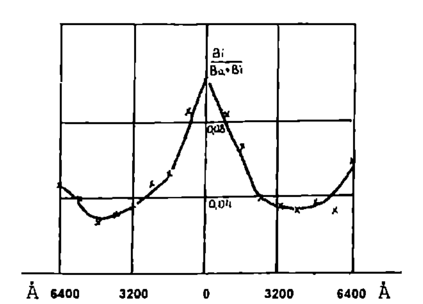


Рис. 3.53 Концентрационный профиль висмута на границе зерен керамики системы $BaTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$

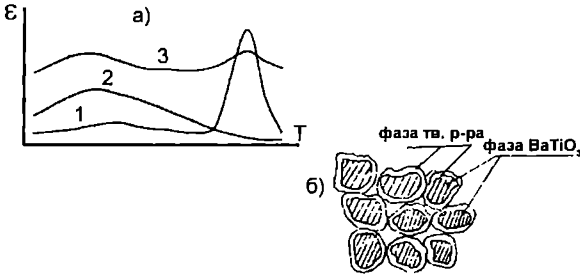


Рис. 3.54 Схема образования керамики с зонально-оболочечной структурой. а) диэлектрическая проницаемость, б) схема структуры керамики. 1 - $BaTiO_3$ (объем зерна), 2 - оболочка зерен, 3 - суммарная кривая

Таким образом, общую схему сегнетокерамики с ЗОС и сглаженной зависимостью ε(T) можно представить в виде, указанном на рис.3.54.

3.3.3.2. Материалы на основе титаната бария

Материал системы $BaTiO_3$-$BaNb_2O_6$. Особенности образования твердых растворов в этой системе указаны выше. Эти материалы (марка ТП-3000) наибольшее распространение получили для изготовления конденсаторов на основе полупроводниковой керамики реоксидированного типа. В зависимости от состава твердого раствора и режима обжига заготовок могут быть получены конденсаторы групп Н50, Н70 и Н90.

Висмутсодержащие материалы. К ним относятся материалы на основе систем $BaTiO_3$ - $nBi_2O_3.mTiO_2$, $nBi_2O_3.mSnO_2$, $nBi_2O_3.mZrO_2$, где обычно n=1,2; а m=2,3 [71,145]. Известно, что висмутсодержащие соединения имеют низкие температуры плавления [54], поэтому при обжиге в смеси с $BaTiO_3$ образуется жидкая фаза, содержащая оксид висмута, которая и облегчает спекание керамических образцов, понижая температуры их спекания до значений ниже 1200°С [146]. При этом оксиды висмута не успевают прореагировать с $BaTiO_3$ по всей глубине зерен, и фаза, обогащенная висмутом, образуется в приповерхностных слоях зерен, создавая зонально-оболочечные структуры [142]. На рис.3.55 показаны зависимости ε(T) при разных концентрациях $2Bi_2O_3.3TiO_2$ в $BaTiO_3$.

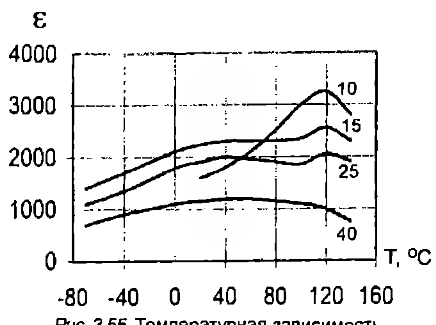


Рис. 3.55 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $BaTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$. Цифры на кривых указывают содержание $Bi_4Ti_3O_{12}$ в % масс.

Висмутсодержащая керамика - материалы Т-1000, Т-2000 и некоторые другие - позволяет получить конденсаторы

групп температурной стабильности Н20, Н30, Н50. Эти материалы широко используются в производстве однослойных конденсаторов. В применении к конденсаторам монолитной конструкции существенным недостатком висмутсодержащих материалов является необходимость применения в качестве внутренних электродов платиносодержащих сплавов.

Безвисмутовые материалы с ЗОС и высокой температурной стабильностью диэлектрической проницаемости. Для этих материалов основным фактором, обеспечивающим образование ЗОС, является неравномерное распределение по объему зерен пентоксида ниобия, действующего аналогично добавкам ниобата бария. На рис.3.56 показана температурная зависимость ε для составов $BaTiO_3$-Nb_2O_5, а на рис.3.51 - концентрационная зависимость температуры максимума ε в этой системе. Дополнительным фактором, стабилизирующим образование ЗОС и обеспечивающим большую степень сглаживания зависимости ε(T), являются добавки ряда оксидов, главным образом оксидов РЗЭ, а также кобальта, никеля и некоторых других. Взаимодействие титаната бария с редкоземельными оксидами также приводит к образованию зонально-оболочечной структуры и к сглаживанию зависимости ε(T), рис.3.57, 3.51. Кроме того, редкоземельные оксиды "связывают" избыточную TiO_2, выделяющуюся при реакции $BaTiO_3$+Nb_2O_5 с образованием твердого раствора. Аналогичную роль выполняют и оксиды кобальта и никеля, образующие с TiO_2 соответствующие титанаты, подавляющие максимум ε $BaTiO_3$ в точке Кюри [71].

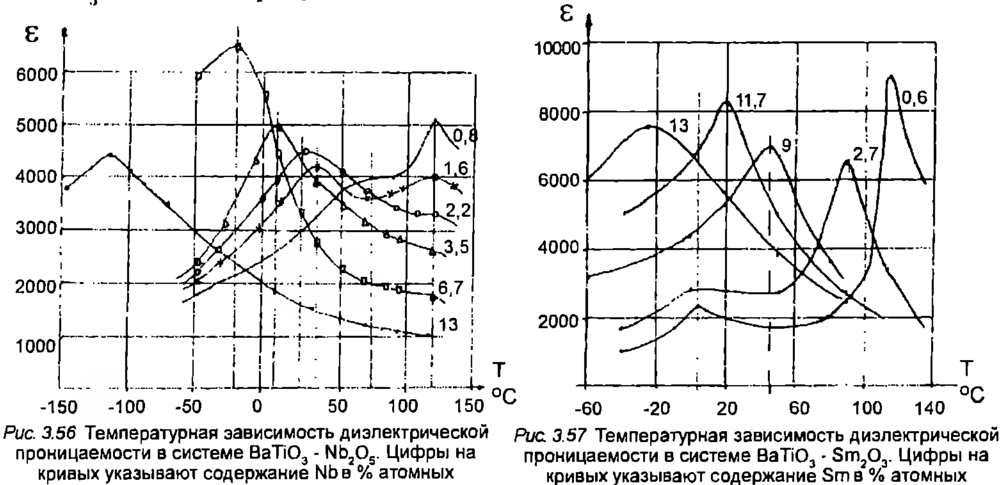


Рис. 3.56 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $BaTiO_3$ - Nb_2O_5. Цифры на кривых указывают содержание Nb в % атомных

Рис. 3.57 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $BaTiO_3$ - Sm_2O_3. Цифры на кривых указывают содержание Sm в % атомных

На рис 3.58 представлены линии равного положения максимума ε твердого раствора, образующего оболочку зерен, в системе $BaTiO_3$-Nb_2O_5-Sm_2O_3. На рисунке точками показаны положения основ материалов ВС-2 и БНА, имеющих при комнатной температуре ε=2500 и 3500 соответственно.

Они применяются для изготовления однослойных и монолитных конденсаторов групп Н20-Н30 и Н50.

Наилучшее сочетание высокой диэлектрической проницаемости и ее температурной стабильности имеет материал в системе $BaTiO_3$-Nb_2O_5-CoO (марка материала Т-3000, ε=3000-3200 при T=20°C). Он применяется для изготовления однослойных и монолитных конденсаторов по группе стабильности ΔC/C ±15% в интервале (-60...+125)°C, или X7R по классификации США, или 2X1 по МЭК. Отличительной чертой материала Т-3000 является необходимость применения для его изготовления химически

чистых сортов $BaTiO_3$; наилучшие результаты дает использование $BaTiO_3$, полученного химическими методами.

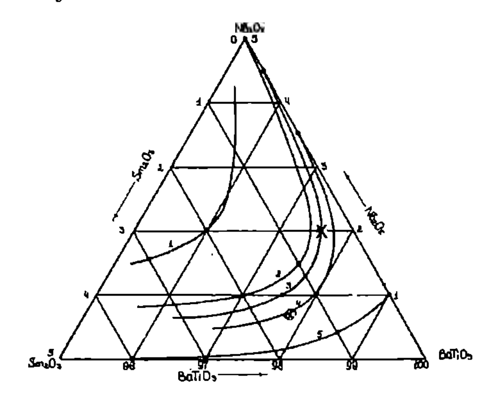


Рис. 3.58 Линии равного положения максимума ε твердого раствора в системе $BaTiO_3$ - Sm_2O_3 - Nb_2O_5 на температурной зависимости ε.
1) -50°C, 2) -20°C, 3) -10°C, 4) 10°C, 5) 70°C.
Основы материалов ВС-2 (X) и БНА (⊗)

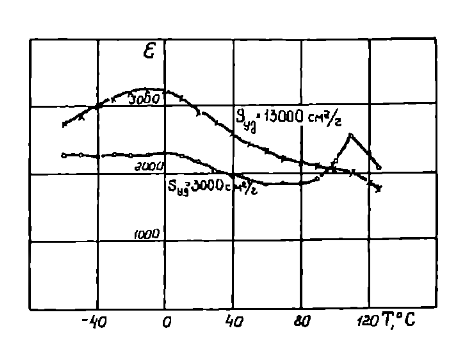


Рис. 3.59 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материала ВС-2 при разной степени дисперсности исходной шихты

Для всех керамических материалов с ЗОС на основе $BaTiO_3$ величина диэлектрической проницаемости и ее температурная стабильность определяются не только составом материалов, но и технологией приготовления керамических масс. При изменении дисперсности компонентов керамической массы изменяется также и степень сформированности твердого раствора при данной температуре обжига, что сказывается на температурной зависимости ε материала. Чем меньше размер исходных частиц массы, тем более полно происходит образование твердого раствора с РФП, поэтому максимум ε, обусловленный присутствием титаната бария, подавляется. Это хорошо иллюстрируется рисунком 3.59.

Сравнительно меньшая, чем у материалов с максимальной ε, величина диэлектрической проницаемости температурно-стабильных материалов позволяет добиваться снижения их температуры спекания ниже 1150°C с помощью добавки специальных стекол, создающих жидкую фазу при спекании, без существенного снижения величины ε. Так, на основе керамики с ε=3000 получены материалы с ε=2300-2500 при той же температурной стабильности ε [147]. Аналогичный по характеристикам материал отечественной разработки носит название Т2Н-А. На рис.3.60 представлены температурные зависимости ε и tgδ стабильных безвисмутовых материалов на основе $BaTiO_3$.

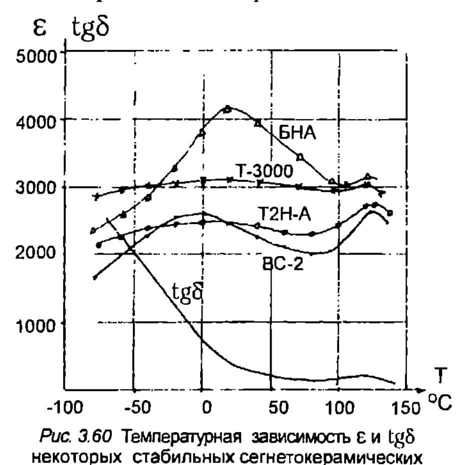


Рис. 3.60 Температурная зависимость ε и tgδ некоторых стабильных сегнетокерамических материалов

Ниже приводятся некоторые общие свойства температурно-стабильных материалов на основе $BaTiO_3$.

Температурно-полевые характеристики материалов отличаются менее резкими изменениями ε при увеличении напряженности постоянного поля, чем это свойственно материалам с максимальной ε [114]. При возрастании

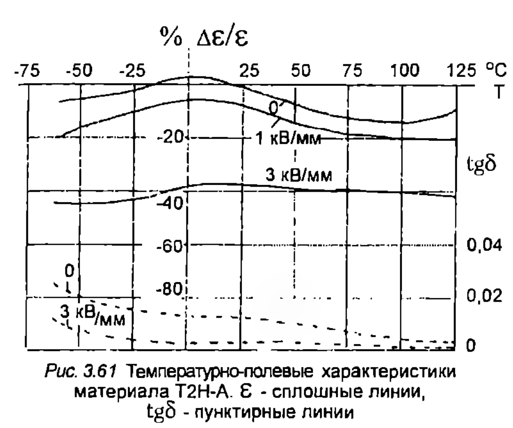


Рис. 3.61 Температурно-полевые характеристики материала Т2Н-А. ε - сплошные линии, tgδ - пунктирные линии

Е до 3 кВ/мм для стабильных материалов характер температурной зависимости ε остается принципиально таким же, как и для Е=0 (рис.3.61). Изменение ε при различных напряженностях поля для некоторых материалов - в табл.3.8.

Применение принципа зонально-оболочечной структуры в сочетании с прецизионной технологией приготовления масс позволило некоторым зарубежным фирмам разработать высокоспекающиеся стабильные сегнето-керамические материалы с ε=4000-5000. Особенностью технологии этих материалов является помол шихты мелющими телами из ZrO_2, обеспечивающих их наименьшее истирание и намол примесных компонентов. Имеются также сведения о разработке на базе тех же принципов керамики X7R с температурой спекания ниже 1000°С [90].

Таблица 3.8

Относительное изменение реверсивной диэлектрической проницаемости для некоторых стабильных сегнетокерамических материалов при различных напряженностях постоянного электрического поля

Наименование материала	$\Delta\varepsilon_E/\varepsilon_0$, % при 20°С	
	Е=1 кВ/мм	Е=3 кВ/ мм
Т-1000	-1	-15
Т-2000	-2	-14
ВС-2	-6	-38
БНА	-12	-51
Т-3000	-8	-57
Т2Н-А	-2	-34

Зависимости ε и tgδ от напряженности поля, так же, как и характеристики временного старения этих материалов, выражены слабо. Пьезоэффект стабильной керамики в 4-5 раз меньше, чем у керамики с максимальной ε.

В сегнетокерамических материалах с ЗОС характерным является наличие релаксационной поляризации, вызванной размытым фазовым переходом оболочечной фазы твердого раствора, причем релаксация наблюдается как в материалах с висмутовой основой, так и в безвисмутовых материалах. На рис.3.62, 3.63 приведены температурные зависимости ε' и ε'' при частотах от 10^3 до 5.10^8 Гц. Для керамики Т-1000 зависимости близки к типовым для сегнетоэлектриков с РФП; резкая дисперсия ε* наблюдается, начиная с 10^7 Гц. Для керамики Т-3000 характер изменения ε' и ε'' с частотой более размыт, нет явно выраженной полосы дисперсии, а температурные положения максимумов ε и tgδ не изменяются с частотой.

С целью объяснения этих частотных характеристик исследовались образцы материала Т-3000, обожженного при температурах 1350°С (группа 1) и 1540°С (группа 2) [148].

В образцах группы 2 значительно сильнее выражен максимум ε, соответствующий твердому раствору $Ba(Ti,Nb)O_3$, а максимум ε, соответ-

ствующий $BaTiO_3$, подавлен (рис.3.64). Исследование морфологии и кристаллической структуры образцов проводилось методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-2 с CuK_α-излучением.

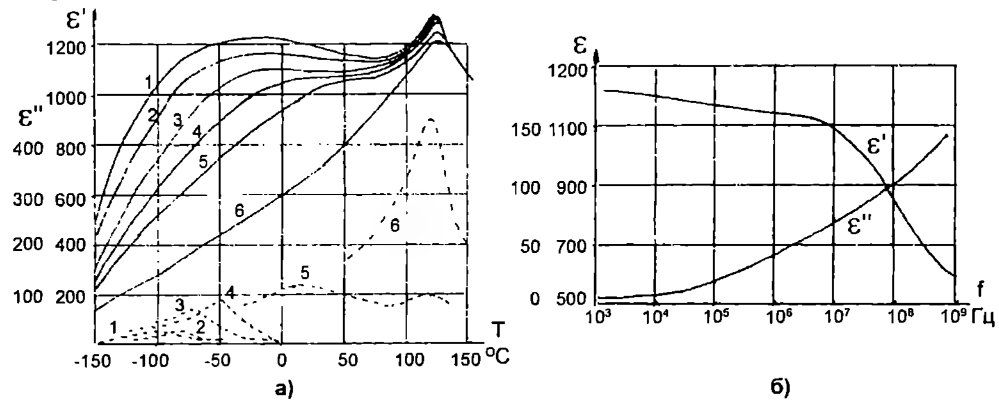


Рис. 3.62 Частотные зависимости ε' и ε'' керамики Т-1000. а) Температурно-частотная характеристика. 1 - 1 кГц, 2 - 10 кГц, 3 - 122 кГц, 4 - 1,26 МГц, 5 - 10 МГц, 6 - 500 МГц. Сплошные линии - ε', пунктирные - ε''. б) Частотная характеристика ε' и ε'' при комнатной температуре

Рис. 3.63 Температурно-частотные характеристики ε' и ε'' керамики Т-3000.

1 - 1 кГц, 2 - 122 кГц, 3 - 1,26 МГц, 4 - 50 МГц, 5 - 150 МГц, 6 - 300 МГц.

а) ε', б) ε'', в) частотная характеристика ε' и ε'' при комнатной температуре

Рис. 3.64 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики Т-3000 при разных температурах обжига. 1 - 1350°C, 2 - 1540°C

На рентгенограммах исходного $BaTiO_3$ линия (501), выбранная для наблюдения, представляет собой пятиплет с хорошим разрешением дуплетов $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ (рис.3.65а). В случае образцов группы 1 линия (501) размывается и по профилю соответствует кубической решетке. Это свидетельствует о наличии в зернах керамики последовательного ряда твердых растворов с

усредненным параметром $a_{ср.}$=4,008±0,001А, значение которого соответствует $a_{ср.}$ $BaTiO_3$, обожженного при тех же температурах (рис.3.65б). В образцах группы 2 в дифракционном максимуме (501) наблюдается раздвоение, указывающее образование преимущественно двух твердых растворов с $a_{ср\,1}$=4,014 Å и $a_{ср.2}$=4,006(+0,001) Å.

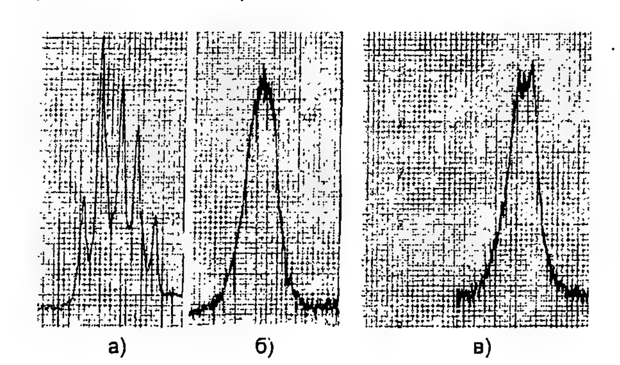


Рис. 3.65 Профиль линии (501) на рентгенограммах образцов титаната бария и материала Т-3000

а) исходный $BaTiO_3$,
б) образец группы 1,
в) образец группы 2

Детальное изучение строения керамики проводилось с применением селективного травления полированных аншлифов методом угольно-оксидно-хромовых реплик с просмотром в просвечивающем электронном микроскопе. Основная фаза образцов группы 1 достаточно однородна по размеру зерен (0,3-0,5 мкм). Границы зерен размытые, нечеткие и не вытравливаются. В ряде случаев вокруг центра зерна образуется валик, т.е. граница и приграничный объем зерна травятся с меньшей скоростью, чем его внутренний объем. В этом случае селективность травления объясняется меньшей скоростью растворения ниобия, легирующего зерно $BaTiO_3$ при постепенной диффузии добавки от границы к центру зерна (рис.3.66а). В образцах группы 2 межзеренные границы спрямляются, углубляются при травлении и становятся четкими. Зерна приобретают более правильную форму; наблюдаются признаки вторичной рекристаллизации. В ряде кристаллов выявляется доменная структура (рис.3.66б). Характер частотной зависимости ε^* образцов групп 1 и 2 идентичен.

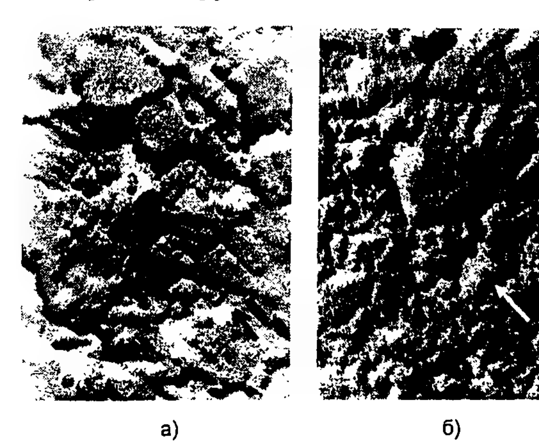


Рис. 3.66 Электронные микрофотографии травленых образцов керамики Т-3000 группы 1 (а) и группы 2 (б). Стрелкой указано направление напыления оттеняющего слоя. Увеличение 120000х

Совокупность экспериментальных данных дает основание предположить, что для этих материалов причиной размытия максимума ε является макроскопическая равновесная неоднородность состава, связанная со своеобразием протекания реакций образования твердого раствора в системе $BaTiO_3$-Nb_2O_5, а не флюктуации состава, являющиеся причиной "классических" размытых переходов.

3.3.3.3. Свинецсодержащие составы

Среди свинецсодержащих составов для сегнетокерамики стабильных групп наиболее интересны составы со структурой калиево-вольфрамовых бронз на основе метаниобата свинца.

В системах $(Pb, A_1, A_2)Nb_2O_6$, где A_1, A_2 - щелочно-земельные катионы, в широком интервале концентраций компонентов образуются твердые растворы со структурой ромбической или тетрагональной модификации метаниобата свинца. В твердых растворах на основе $PbNb_2O_6$ ромбической модификации (рис.2.19) спонтанная поляризация устанавливается вдоль оси "*в*" элементарной ячейки. Твердые растворы $(Pb_{1-x}, Ba_x)Nb_2O_6$ имеют морфотропную межфазную границу при x=0,37 [149]. При x>0,37 структура является тетрагональной и вектор спонтанной поляризации направлен вдоль оси "*c*". МФП между ромбической и тетрагональной фазами прослеживается во всех трехкомпонентных твердых растворах $(Pb, Ba, Sr, Ca)Nb_2O_6$ [150-153]. Условием образования той или иной модификации твердых растворов является значение среднего ионного радиуса двухвалентного катиона. Твердые растворы со структурой $PbNb_2O_6$ образуются при величине среднего радиуса двухвалентного катиона $r_{срА}$=1,25...1,33А; при $r_{срА}$>1,28А структура твердых растворов оказывается тетрагональной, а в случае $r_{срА}$< 1,26А - ромбической. При 1,28А≥$r_{срА}$≥1,26А возможна кристаллизация в одной или другой структуре [151]. На рис.3.67 приведена фазовая диаграмма системы $(Pb,Ba,Sr)Nb_2O_6$ [151,152]. Обращает на себя внимание тот факт, что в твердых растворах несегнетоэлектрических соединений $BaNb_2O_6$-$SrNb_2O_6$ (так же, как и в трехкомпонентных составах $BaNb_2O_6$-$SrNb_2O_6$-$CaNb_2O_6$) при среднем ионном радиусе $r_{срА}$, находящемся в вышеуказанных пределах, наблюдаются сегнетоэлектрические свойства, а их структура соответствует ромбической или тетрагональной фазам $PbNb_2O_6$. На рис.3.68 приведены концентрационная

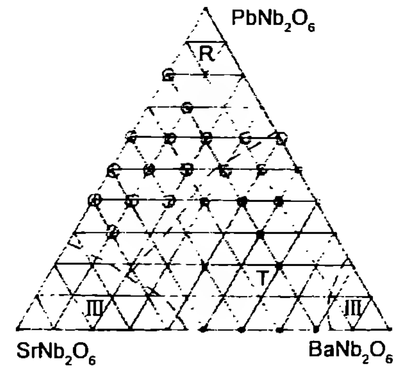
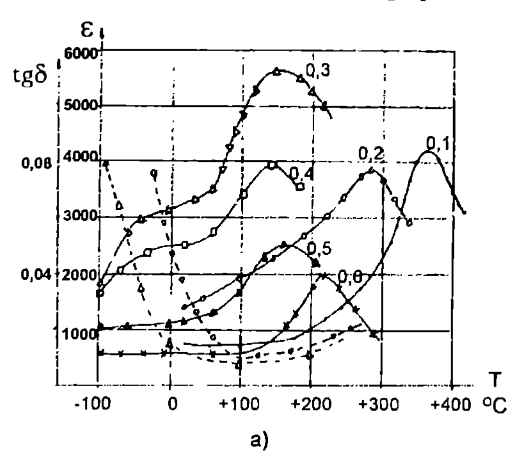


Рис. 3.67 Фазовая диаграмма системы $(Pb, Ba, Sr)Nb_2O_6$. III - области составов со структурой $BaNb_2O_6$ и $SrNb_2O_6$ соответственно



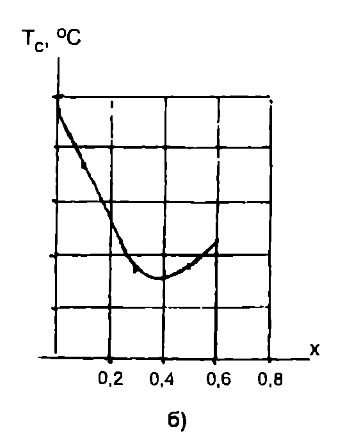


Рис. 3.68 Температурные зависимости ε (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) в сечении $(Pb_{0,8-x}Ba_xSr_{0,2})Nb_2O_6$ (а) и концентрационная зависимость температуры точки Кюри (б)

зависимость положения точки Кюри в сечении $(Pb_{0,8-x}\text{-}Ba_xSr_{0,2})Nb_2O_6$ и температурные зависимости ε и tgδ этих составов. Видно, что в пределах ромбической модификации температура максимума ε при возрастании содержания $BaNb_2O_6$ падает, а в пределах тетрагональной модификации - растет. Подобная зависимость наблюдается во всех системах, где имеется МФГ между вышеупомянутыми структурными модификациями [149, 151]. В составах систем (Pb, Ba, Sr, Ca)Nb_2O_6 вблизи МФГ кривые зависимости ε(T) весьма размыты, а зачастую имеют два максимума (рис.3.69). В этих случаях петрографический анализ полированных аншлифов керамики показывает явное наличие зональной структуры зерен, вызванной сосуществованием ромбической и тетрагональной фаз [151].

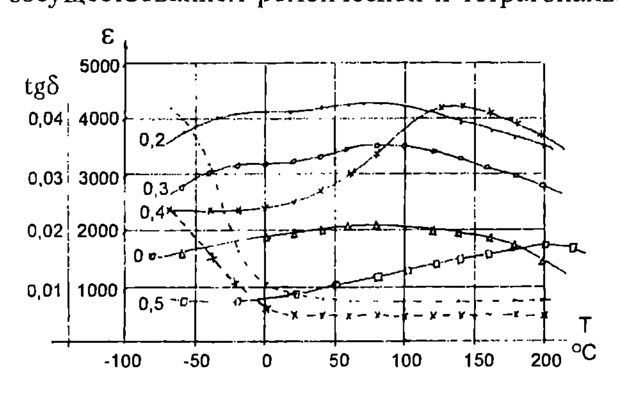


Рис. 3.69 Температурные зависимости ε (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) в сечении $(Pb_{0,5}Ba_{0,5-x}Sr_x)Nb_2O_6$

Особенностью технологии материалов на основе $PbNb_2O_6$ является, в отличие от материалов на основе $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ и сложных перовскитов, содержащих оксид свинца, малая летучесть PbO при обжиге. Отчасти это может быть объяснено тем, что образование $PbNb_2O_6$ завершается при относительно низких температурах, 600-700°С (см. термограмму, рис.3.70).

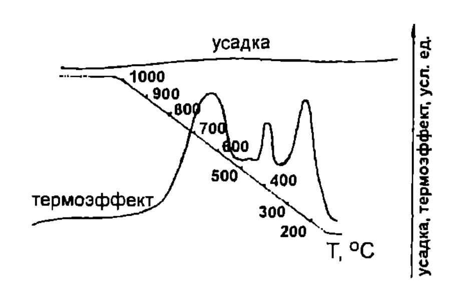


Рис. 3.70 Комплексная термограмма образования $PbNb_2O_6$ из шихты оксидов. Эндотермический эффект при 800°С показывает образование $PbNb_2O_6$ до начала испарения PbO

Потери PbO при обжиге в воздухе и при температурах, меньших 1250°С, не превышают 0,5%. Поэтому для обжига заготовок из керамики на основе $PbNb_2O_6$ не требуется специального огнеприпаса, обеспечивающего избыточное давление паров PbO.

Температуры обжига керамики на основе метаниобата свинца относительно невысоки (1200-1250°С) и могут быть снижены путем введения в состав материалов необходимых минерализаторов.

Некоторые общие свойства материалов на основе $PbNb_2O_6$. Особенностью материалов является сравнительно малая зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного и переменного электрического поля (рис.3.71). Малая зависимость $\varepsilon(E_=)$ объясняется тем, что для ромбической модификации структуры КВБ $\varepsilon_a \sim \varepsilon_в$ и при ориентации векторов P_S вдоль оси "*в*" значительного эффекта уменьшения ε не происходит. Зависимость $\varepsilon(E_\sim)$ слаба вследствие затруднения движения границ между областями с различными направлениями P_S при очень размытом фазовом переходе.

Характерной чертой всех материалов трехкомпонентных и двухкомпонентных систем является релаксационная поляризация, свойственная

сегнетоэлектрикам с РФП, что сказывается на их частотной характеристике (рис.3.72). На основе ниобатных систем разработан керамический материал НСБС, по характеристикам отвечающий гр.Н20 (рис.3.73) с величиной ε=3700-4000.

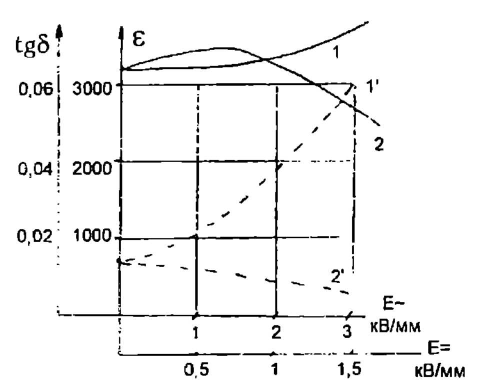


Рис. 3.71 Зависимость ε (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) от напряженности переменного (1 - 1') и постоянного (2 - 2') электрического поля для керамического материала в системе $(Pb,Ba,Sr)Nb_2O_6$

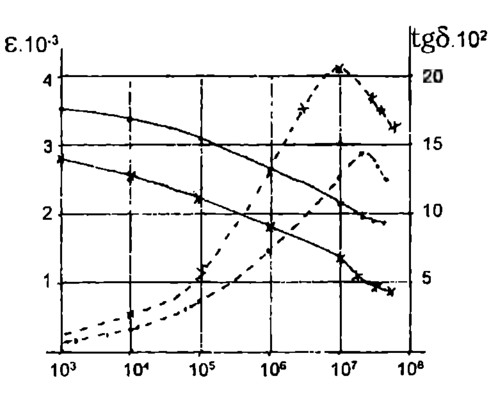


Рис. 3.72 Частотные характеристики ε и tgδ составов $(Pb_{0,4}Sr_{0,4}Ca_{0,2})Nb_2O_6$ (·) и $(Ba_{0,5}Sr_{0,5})Nb_2O_6$(x). Сплошные линии - ε, пунктирные - tgδ

Температурно-стабильные материалы на основе свинецсодержащих сложных перовскитов. Имеются сведения о керамических материалах в системах $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ с добавками $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [145], $Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$-$PbTiO_3$-$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ с добавкой избыточной WO_3- [155] и некоторых других.

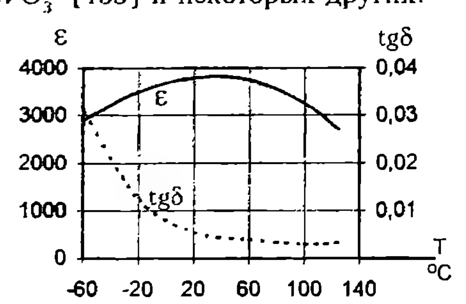


Рис. 3.73 Температурная характеристика ε и tgδ керамики НСБС

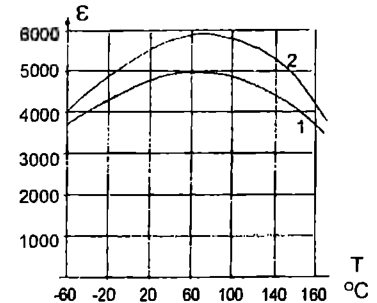


Рис. 3.74 Зависимость диэлектрической проницаемости стабильных материалов на основе свинецсодержащих сложных перовскитов от температуры

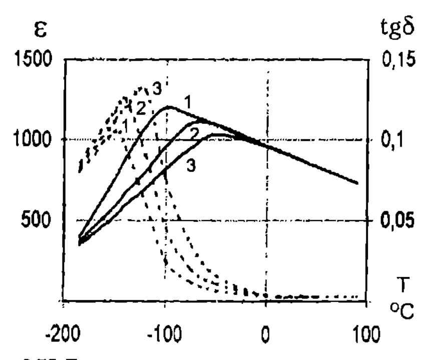
В обоих случаях керамика образует зонально-оболочечные структуры; в оболочках избыточно содержатся, соответственно, $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ и Pb_2WO_5. Зависимости диэлектрической проницаемости составов от температуры приведены на рис.3.74. Видно, что в системе магновольфрамата, титаната и цирконата свинца получены материалы группы X7R (кривая 1); во второй системе материалы имеют большую диэлектрическую проницаемость, но меньшую температурную стабильность ее (кривая 2).

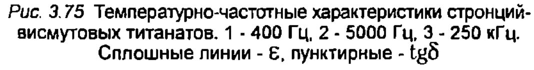
3.3.4. Сегнетокерамика с малыми диэлектрическими потерями

Для ряда условий применения, в частности, для высоковольтных конденсаторов, работающих в импульсных режимах, требуются диэлектрики с малыми диэлектрическими потерями и повышенной электрической прочностью. Основу этих материалов составляют твердые растворы с положением точки Кюри при низких температурах.

Наиболее известны материалы на основе стронций-висмутовых титанатов [5, 25, 94]. Об электрических свойствах составов в системах $SrTiO_3$-Bi_2O_3.$nTiO_2$

уже упоминалось в п.3.2.3.6. На рис.3.75 показаны температурные зависимости ε и tgδ при разных частотах, из которых виден релаксационный механизм поляризации этих сегнетоэлектриков с РФП. Однако в рабочей области температур ε и tgδ мало зависят от частоты; вплоть до десятков МГц величина tgδ составляет (2-5).10^{-3}. Среди материалов этой группы широко применяется материал Т-900.




Рис. 3.75 Температурно-частотные характеристики стронций-висмутовых титанатов. 1 - 400 Гц, 2 - 5000 Гц, 3 - 250 кГц. Сплошные линии - ε, пунктирные - tgδ

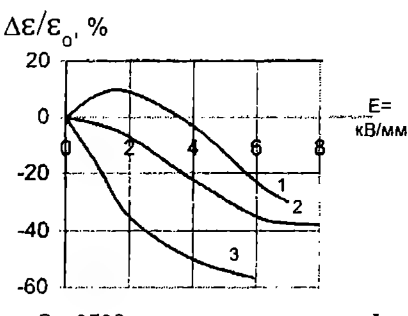


Рис. 3.76 Зависимость диэлектрической проницаемости некоторых сегнетокерамических материалов от напряженности постоянного электрического поля. 1 - $(Sr,Pb,Ca)TiO_3$ - $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$; 2 - Т-2000; 3 - ВС-2

При добавлении к стронций-висмутовым титанатам $BaTiO_3$ температура максимума ε повышается, возрастает также и ε примерно вдвое по сравнению с керамикой Т-900. При этом величина tgδ остается малой - (3-5)10^{-3}. Свойства керамики этих типов (материалы Т-900 и СБ) указаны в прил.2. Для материалов диэлектрика высоковольтных керамических конденсаторов важным требованием является повышение рабочей напряженности поля от величин 2-3 кВ/мм, свойственных диэлектрикам низковольтных конденсаторов, до 6 кВ/мм и более, при этом изменение их ε должно быть как можно меньшим. Одним из примеров реализации сочетания экстремальных характеристик ε, $E_{раб.}$ и $\Delta\varepsilon_E/\varepsilon_0$ являются материалы на основе системы стронций-висмутовых титанатов с добавками $PbTiO_3$ и $CaTiO_3$ [156]. Так, состав на основе $0,905(Sr_{0,55}Pb_{0,5}Ca_{0,2})TiO_3$ $-0,095(Bi_2O_3.3TiO_2)$ имеет рабочую напряженность поля 6 кВ/мм, при зависимости ε(E), отличающейся от обычной для титаносодержащей сегнетокерамики (рис.3.76).

Диэлектрическая проницаемость этого состава равна 1900-2100, изменение ε в интервале (-60...+75)°С не превышает 30%.

3.4. Материалы, не восстанавливающиеся при обжиге в защитных газовых средах

3.4.1. Физико-химические предпосылки получения материалов

Наиболее перспективной базовой конструкцией керамических конденсаторов является многослойная монолитная конструкция, в которой конденсаторная секция представляет собой плотно спеченный монолитный пакет из чередующихся между собой слоев керамического диэлектрика и металлического электрода. Такая конструкция дает возможность получать значения удельных емкостей в сотни раз более высокие, чем для других конструкций, сохраняя все остальные характеристики, свойственные керамическим конденсаторам.

Однако монолитные конденсаторы имеют принципиальный недостаток - необходимость применения в качестве их электрода тугоплавких благородных металлов - палладия, платины и их сплавов с серебром и золотом. Это обстоятельство вызвано тем, что в монолитной конструкции спекание

керамического диэлектрика и вжигание внутренних слоев электрода производится одновременно в процессе высокотемпературного обжига (при температуре 1000-1400°С в зависимости от применяемых материалов) в воздушной среде. Необходимость обжига в воздушной среде (окислительной) вызвана природой керамики с высокой диэлектрической проницаемостью, основу которой составляют титанаты щелочноземельных металлов. Обжиг такой керамики в восстановительной или нейтральной - так называемых защитных - газовых средах приводит к потере ею свойств диэлектрика и превращению в полупроводник. С другой стороны, при обжиге в воздушной среде все металлы, кроме благородных, окисляются и не выполняют функций электрода.

Радикальным решением задачи значительного сокращения объема применения благородных металлов в конденсаторном производстве и тем самым удешевления конденсаторов является разработка таких керамических диэлектриков, которые не восстанавливаются при обжиге в защитных газовых средах и при этом обладают характеристиками, свойственными конденсаторной керамике, обжигаемой в воздушной среде.

По природе электропроводности оксидные соединения кислородно-октаэдрического типа, составляющие основу конденсаторной керамики, являются электронными полупроводниками с широкой запрещенной зоной между уровнями 2р-состояний кислорода и d- и s-состояний октаэдрического катиона. Ширина запрещенной зоны E_g некоторых соединений указана в табл.3.9.

Таблица 3.9

Значения ширины запрещенной зоны некоторых кислородно-октаэдрических соединений [157]

Формула соединения	$PbZrO_3$	TiO_2	$BaTiO_3$	$SrTiO_3$	$CaTiO_3$	$PbTiO_3$	$BaZrO_3$	$CaSnO_3$	$BaSnO_3$
E_g, эВ	3,4	3,05	3,0- -3,2	2,9- -3,0	2,9- -3,1	2,6- -2,7	3,0	3,0	3,0

Пониженные, по сравнению с $BaTiO_3$ и $BaZrO_3$, значения E_g $PbTiO_3$ свидетельствуют об участии в формировании дна зоны проводимости 6р-состояний ионов Pb^{2+}.

Ввиду относительно большой ширины E_g все указанные оксидные соединения обладают хорошими электроизоляционными свойствами ($\rho_V \geq 10^{12}$ Ом.см). Общим условием возникновения повышенной электропроводности в веществах рассматриваемого класса является наличие в них катионов различной валентности одного и того же элемента в кристаллографически и энергетически эквивалентных положениях кристаллической решетки (в случае титанатов - ионов Ti^{4+} и Ti^{3+}).

Можно считать, что электропроводность титанатов кислородно-октаэдрической структуры определяется процессом переноса электронов в 3d-зоне или на 3d-уровнях ионов титана [158].

Источником образования ионов низшей валентности в сложных оксидах может быть восстановление при высоких температурах в средах с малым парциальным давлением кислорода. В первом приближении устойчивость кислородных соединений к восстановлению можно оценить по величине энтальпии или свободной энергии Гиббса их образования (табл.3.10).

Таблица 3.10

Термодинамические параметры некоторых оксидов (согласно [159])

Наименование стандартной термодинамич. величины	Значение стандартной термодинамической величины для оксидов (кДж.моль$^{-1}$)								
	SnO_2	TiO_2	ZrO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	PbO	BaO	SrO	CaO
Энергия Гиббса образования	-519,9	-886	-1042	-1764	-1947	-189,1	-528,4	-559,8	-604,2
Энтальпия образования	-580,8	-944	-1100	-1848	-2047	-219,3	-558,1	-590,4	-635,5

Видно, что среди оксидов четырехвалентных металлов наиболее устойчив ZrO_2; Ta_2O_5 более устойчив, чем Nb_2O_5 (оксиды пятивалентных металлов), а среди двухвалентных металлов наименьшей устойчивостью отличается оксид свинца.

О более высокой устойчивости к восстановлению цирконатов щелочноземельных металлов по сравнению с титанатами можно судить также по величине энтальпии их образования из элементов, которая для цирконатов выше (табл.3.11) [160].

Таблица 3.11

Энтальпия образования титанатов и цирконатов щелочноземельных металлов

Соединение	$CaTiO_3$	$CaZrO_3$	$SrTiO_3$	$SrZrO_3$	$BaTiO_3$	$BaZrO_3$
Энтальпия образования ΔH^0, кДж/моль	-1656	-1752	-1670	-1751	-1664	-1762

Опытные данные показывают, что, в согласии с термодинамическими характеристиками, при обжиге в бескислородных газовых средах наиболее сильно восстанавливаются станнаты, титанаты, ниобаты и соединения свинца. Практически не восстанавливаются цирконаты и танталаты щелочноземельных металлов.

Поэтому естественным путем получения материалов, не восстанавливающихся при обжиге в защитных газовых средах, является применение беститановых соединений, прежде всего цирконатов и танталатов. Однако, как это следует из вышеизложенного (п.2.2, 3.3), на их основе невозможно получить керамику с такой диэлектрической проницаемостью, величина которой обеспечивала бы высокие удельные характеристики конденсаторов.

Задачи получения керамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, совместимых с технологией монолитных конденсаторов с электродами из неблагородных металлов, т.е. спекающихся в защитных газовых средах без потери электроизоляционных свойств, должны решаться с учетом конкретных электродных материалов и газовых сред.

В этой связи обращают на себя внимание два процесса: металлизация молибдено-марганцевыми сплавами с обжигом в среде влажного водорода и металлизация никелем с обжигом в среде смеси газов CO и CO_2. Молибдено-марганцевая технология широко распространена в электронной промышленности в производстве электровакуумных приборов, корпусов некоторых изделий электронной техники и других [99]. Она заключается в металлизации керамики пастой, содержащей порошок молибдена, в который

для снижения температуры спекания добавляется марганец в количестве около 20%масс. Вжигание этой пасты и образование электрода производят в среде влажного водорода (точка росы более 0°С) или формир-газа*) при температурах 1200-1400°С.

Для металлизации никелем используются порошки металлического никеля или смеси порошков Ni-NiO.

На рис.3.77 показана расчетная температурная зависимость равновесных давлений кислорода для газовых смесей H_2-H_2O (диапазон точек росы от -5 до +25°С), CO-CO_2 (диапазон соотношений компонентов от 30:1 до 1:10) и систем металл-оксид. Видно, что с ростом точки росы в смесях H_2-H_2O в указанных пределах значения парциального давления кислорода Po_2 увеличиваются не более чем на 1,5 порядка и не превышают 10^{-15} -10^{-13} атм. Использование смесей CO-CO_2 позволяет значительно расширить область создаваемых Po_2 и повысить их значения до 10^{-8} -10^{-6} атм., что принципиально создает более благоприятные условия для обжига титаносодержащей керамики, поскольку в этом случае среда имеет более сильные окислительные свойства. В то же время применение газовых смесей CO-CO_2 накладывает ограничения на применяемые неблагородные металлы. Так, композиция Mo-Mn несовместима со средой CO-CO_2, т.к. составляющие металлы окисляются даже при малом содержании в смеси окисляющего компонента CO_2 [161].

Заметим также, что согласно рис.3.77 среда H_2-H_2O в указанных пределах содержания H_2O является окислительной для марганца и восстановительной - для молибдена. Парциальное давление паров воды при различных температурах точки росы в среде H_2-H_2O показано на рис.3.78 (по[153]).

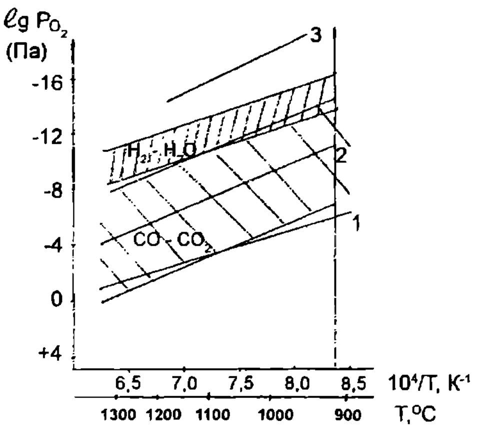


Рис. 3.77 Температурные зависимости равновесного давления кислорода для систем металл-оксид и газовых смесей H_2/H_2O и CO/CO_2. 1) Ni - NiO; 2) Mo - MoO_2; 3) Mn - MnO_2

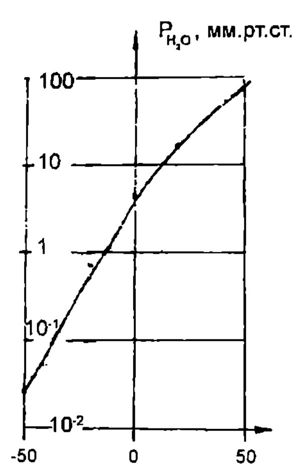


Рис. 3.78 Парциальное давление водяного пара при различных температурах точки росы

Устойчивость к восстановлению титаносодержащих соединений при их обжиге в защитных средах рассмотрена на примере ряда TiO_2-$Ba_6Ti_{17}O_{40}$-$BaTiO_3$- Ba_2TiO_4 [154]. На рис.3.79 представлена температурная зависимость константы равновесия реакций восстановления указанных соединений, рассчитанной по данным термогравиметрических исследований, и по наклону зависимостей $\lg K_p(1/T)$ оценены значения стандартных энтальпий этих реакций. Для реакции восстановления диоксида титана величина ΔH^0_{298} минимальна и составляет (176±12) кДж/моль. По мере увеличения содержания BaO в составе соединений энтальпия реакции восстановления

---

*) Формир-газ - смесь, содержащая 30% водорода и 70% азота.

возрастает и для $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ имеет значение ΔH^0_{298}=(217±20) кДж/моль, а для $BaTiO_3$ ΔH^0_{298}=(295±30) кДж/моль. Считая, что теплота восстановления одного моля Ti^{4+} до Ti^{3+} будет соответствовать энтальпии реакции

$$TiO_2 \rightarrow 1/2\ Ti_2O_3 + 1/4\ O_2\uparrow .$$

Расчет энтальпии этой реакции с использованием справочных данных [164] даст значение ΔH^0_{298}=180 кДж/моль. Соответственно можно оценить энтальпии реакций восстановления

$$1/11\ Ba_6Ti_{17}O_{40} \rightarrow 1/2\ Ti_2O_3 + 6/11\ BaTiO_3 + 1/4\ O_2\uparrow$$

$$2BaTiO_3 \rightarrow 1/2\ Ti_2O_3 + Ba_2TiO_4 + 1/4\ O_2\uparrow ,$$

которые составляют ΔH^0_{298}=205 кДж/моль и ΔH^0_{298}=284 кДж/моль , что хорошо согласуется с вышеприведенными экспериментальными данными. При указанных на рис.3.77 температурах и значениях Po_2 восстановления следующего в ряду TiO_2 -nBaO соединения -Ba_2TiO_4- не наблюдается. Причина этого может заключаться в большей величине энтальпии эндотермической реакции

$$Ba_2TiO_4 \rightarrow 1/2\ Ti_2O_3 + 2BaO + 1/4\ O_2\uparrow,$$

составляющей по расчету 400 кДж/моль.

Таким образом, устойчивость к восстановлению соединений в ряду TiO_2-$Ba_6Ti_{17}O_{40}$-$BaTiO_3$- Ba_2TiO_4 закономерно возрастает с увеличением соотношения BaO:TiO_2. Это выражается в смещении процесса восстановления (до одинаковых значений степени восстановления) в область более высоких температур (при Po_2=const) и низких Po_2 (при T=const) и количественно соответствует возрастанию энтальпии эндотермических реакций восстановления этих соединений.

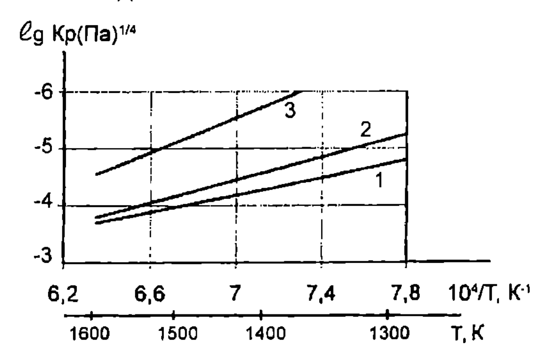


Рис. 3.79 Температурная зависимость константы равновесия реакций восстановления TiO_2 (1), $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (2) и $BaTiO_3$ (3)

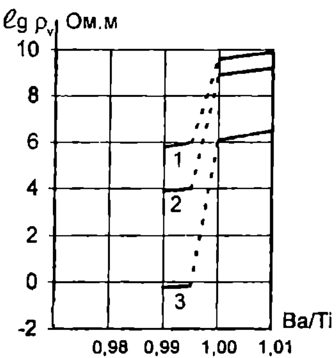


Рис. 3.80 Зависимость удельного объемного сопротивления $BaTiO_3$ от атомного отношения Ba/Ti [обжиг при 1570 К, 1 час, в атмосфере с P_o=10^{-3} (1); 10^{-6} (2) и 3.10^{-10} (3) Па]

В полном согласии с приведенными данными по термодинамике окислительно-восстановительных реакций находятся результаты исследования степени восстановления керамики $BaTiO_3$, оцениваемой по величине удельного объемного сопротивления, при разных соотношениях BaO:TiO_2 вблизи BaO:TiO_2=1 (рис.3.80) [165]: удельное сопротивление керамики резко возрастает при BaO:TiO_2≥1.

С микроскопической точки зрения механизм защиты от восстановления титанатов щелочноземельных металлов при их обжиге в средах с малым парциальным давлением кислорода детально рассмотрен в ряде работ [166-170]. Показано, что защита этих материалов от восстановления происходит

вследствие образования на поверхности зерен керамики поверхностных микрофаз, обогащенных щелочноземельными катионами, таких, как Ba_2TiO_4 в $BaTiO_3$, Sr_2TiO_4 в $SrTiO_3$ или микрофаз сложного состава, обогащенного оксидом кальция, в $CaTiO_3$. Природа возникающих поверхностных фаз существенно не зависит от того, какой именно щелочноземельный оксид вводится для обеспечения соотношения Σ оксидов ЩЗМ:TiO_2>1. Последнее хорошо прослеживается для $SrTiO_3$, на рентгеноэлектронных спектрах которого видна идентичность поверхностных фаз при добавках избыточного CaO, SrO и BaO и их соответствие фазе Sr_2TiO_4 (см.рис.3.81). Аналогичны также и электрические характеристики образцов после их восстановительного обжига (табл.3.12).

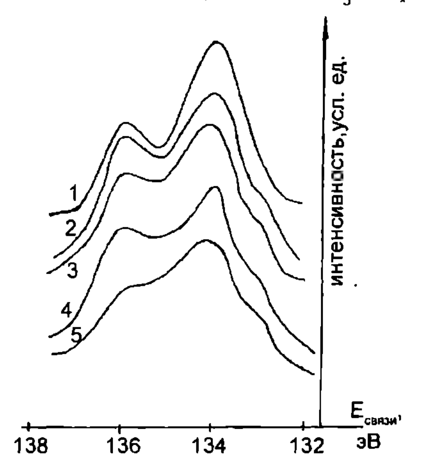


Рис. 3.81 Рентгеноэлектронные спектры титаната стронция с различными добавками. 1 - $SrTiO_3$, 2 - $SrTiO_3$+ 1% SrO, 3 - $SrTiO_3$+ 1% CaO, 4 - $SrTiO_3$+ 1% BaO, 5 - Sr_2TiO_4

Поверхностные микрофазы с избыточным содержанием щелочноземельных оксидов, не восстанавливаясь при обжиге в защитных газовых средах, препятствуют диффузии кислорода из глубины зерен и, следовательно, их восстановлению.

Толщина пленок поверхностных микрофаз невелика и, по оценкам [166,167], составляет 1000-3000 Å. Такие слои не оказывают существенного влияния на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери керамики.

Таблица 3.12

Характеристики образцов титаната стронция, легированного оксидами стронция, бария и кальция

Количество введенной добавки, % мол.	$SrTiO_3$ + x SrO		$SrTiO_3$ + x BaO			$SrTiO_3$ + x CaO		
	Отношение окислов в поверхностной микрофазе Sr/Ti	Удельное сопротивление образцов, обожженных во влажном водороде, Ом.см	Отношение оксидов в поверхностной микрофазе		Удельное сопротивление образцов, обожженных во влажном водороде, Ом.см	Отношение оксидов в поверхностной микрофазе		Удельное сопротивление образцов, обожженных во влажном водороде, Ом.см
			Sr/Ti	Ba/Ti		Sr/Ti	Ca/Ti	
Исходный состав	0,98	10^6 - 10^7	0,98	0,01	10^6 - 10^7	0,98	0,01	10^6 - 10^7
0,01	1,03	10^8	0,98	0,01	10^8	1,02	0,01	10^8
0,1	1,10	10^8	1,07	0,02	10^9	1,04	0,01	10^8 - 10^9
1,0	1,50	10^{10}	1,30	0,05	10^{10} - 10^{11}	1,20	0,01	10^{10} - 10^{11}
3,0	1,70	10^{11} - 10^{12}	1,70	0,1	10^{12}	1,40	0,06	10^{12}
10,0	1,70	10^{12}	1,60	0,2	10^{12}	1,60	0,17	10^{11}

3.4.2. Керамические материалы

Окислительно-восстановительные процессы при обжиге в защитных газовых средах могут привести к взаимодействию материалов электрода - неблагородного металла - и керамического диэлектрика, в результате чего характеристики монолитного конденсатора могут значительно отличаться от характеристик однослойного образца керамического материала, чего, как правило, не бывает при обжигах в воздушной среде. Для рассматриваемых технологий металлизации - молибдено-марганцевой и никелевой - взаимодействие керамического материала с электродом может иметь место, согласно рис.3.77, в случае применения молибдено-марганцевой композиции. При обжиге в среде влажного водорода марганец окисляется, и оксид марганца может реагировать с керамикой. На рис.3.82 показан концентрационный профиль распределения Mn и Ni в монолитном керамическом конденсаторе (обжиг в средах H_2-H_2O и CO-CO_2 соответственно). Видно, что марганец практически отсутствует в электроде, перейдя в керамику, в то время как никель и молибден не переходят в керамику, оставаясь в электроде. Реагируя с керамикой на основе $BaTiO_3$, MnO сдвигает точку Кюри, приводит к образованию зонально-оболочечных структур и к снижению ε.

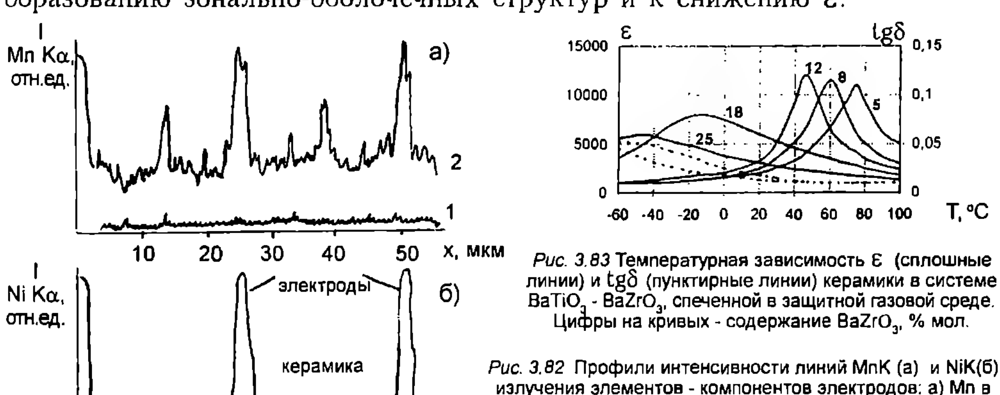


Рис. 3.83 Температурная зависимость ε (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) керамики в системе $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$, спеченной в защитной газовой среде. Цифры на кривых - содержание $BaZrO_3$, % мол.

Рис. 3.82 Профили интенсивности линий MnK (а) и NiK(б) излучения элементов - компонентов электродов: а) Mn в объеме дискового (1) и монолитного (2) конденсаторов с молибдено-марганцевыми электродами; б) Ni в объеме монолитного конденсатора с никелевыми электродами

В том случае, когда отсутствует взаимодействие материалов диэлектрика и электрода, характеристики керамики и монолитного конденсатора на ее основе совпадают. При обжиге в защитных газовых средах закономерности образования твердых растворов в целом не отличаются от закономерностей при воздушном обжиге, однако, могут измениться концентрационные и температурные интервалы возникновения тех или иных фаз. В качестве примера можно привести температурные зависимости ε(T) твердых растворов (Ba, Sr)TiO_3, обожженных в среде H_2-H_2O (рис.3.83, ср. рис.3.28).

Для материалов группы Н90 основой являются составы системы $BaTiO_3$-$BaZrO_3$ с температурой точки Кюри 30-50°C. В твердый раствор вводятся незначительные добавки, обеспечивающие необходимую коррекцию зависимости ε(T) и защиту от восстановления при обжиге. Структура основной фазы равномерно-зернистая (величина кристаллов 6-8 мкм) с единичными включениями остаточной фазы. Количество второй фазы в прослойках менее 1%. Структура керамики - перовскит, твердый раствор кубической модификации с постоянной решетки 4,027 Å. Керамика предназначена для монолитных конденсаторов с никелевыми электродами, температура спекания в среде CO-CO_2 - 1300-1380°C. Для монолитных конденсаторов, изготавливаемых по молибдено-марганцевой технологии,

получить керамику с высоким значением ε по группе Н90 затруднительно, вследствие реакции керамики с MnO электрода (рис.3.82).

Для изготовления конденсаторов группы Н30 перспективен материал на основе системы $BaTiO_3$-$CaZrO_3$. Введение в состав твердого раствора добавок, снижающих температуру спекания, и использование в качестве исходного титаната бария, полученного по технологии химического синтеза, приводит к получению керамики с мелкокристаллической структурой (размер кристаллов ~4 мкм) с зональным строением без четких границ после травления, что свидетельствует о переменной концентрации состава зерна - зонально-оболочечной структуры. Состав является многофазным: два кубических перовскита с постоянными решетки 4,020 Å и 4,000 Å. Он предназначен для обжига в среде CO-CO_2 при температурах 1260-1360°С.

Высокостабильный материал (гр.Н15) получают на основе системы $BaTiO_3$-$BaZrO_3$, но при меньших, чем для гр.Н90, концентрациях цирконата бария. Используя добавки, которые способствуют образованию зонально-оболочечной структуры, можно получить размытие фазового перехода и стабилизацию температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

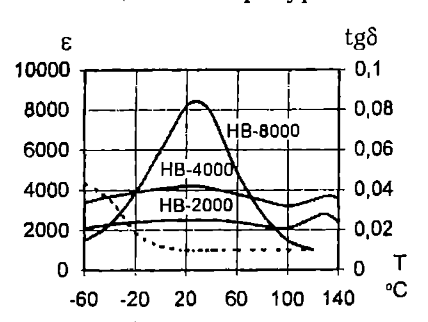


Рис. 3.84 Температурные зависимости ε (сплошные линии) и tgδ (пунктирная линия) керамических материалов, предназначенных для конденсаторов с никелевыми электродами

Материал обладает мелкокристаллической структурой (~4 мкм). Он предназначен для обжига в среде CO-CO_2 в интервале температур 1260-1380°С. Аналогичные материалы предложены в зарубежной технике [171,172].

Надежность конденсаторов с никелевыми электродами может быть сравнима с надежностью конденсаторов с электродами из палладия при надлежащем контроле парциального давления кислорода при обжиге [173].

Для конденсаторов стабильных групп, изготавливаемых по молибдено-марганцевой технологии, применяют материал ТВ-1500, основу которого составляет $BaTiO_3$ с добавками соединений кальция и магния. Характеристики материалов указаны в табл.3.13, а температурная зависимость - на рис.3.84.

Таблица 3.13

Характеристики керамических материалов для монолитных конденсаторов 2 типа с электродами из неблагородных металлов

№ пп.	Группа конденсатора по ТСЕ	Марка материала	ε при 20°С, 1 кГц	$tg\delta \cdot 10^2$ при 20°С, 1 кГц	ρ_v Ом.см	Δε/ε 20°С, %	
						-60°С	+125°С (85° для Н90)
1	Н90	НВ-8000	10000 - 11000	0,3 - 0,5	10^{11}		
2	Н30	НВ-3000	3800 - 4200	0,7 - 1,7	10^{10} - 10^{11}	-16...-23	-5...-12
3	Н15	НВ-2000	2200 - 2600	0,5 - 1,2	10^{11}	0...-15	4...10
4	Н20	ТВ-1500	1400 - 1600	2,0 - 3,0	10^{11}		

Появились сообщения о разработке монолитных конденсаторов с электродами из меди, в качестве диэлектрика которых использованы составы на основе сложных свинецсодержащих перовскитов [174]. Однако эта технология пока не получила развития.

Разработка керамических материалов для конденсаторов 1 типа, устойчивых к обжигу в защитных газовых средах, связана со значительными техническими трудностями, вызванными следующими обстоятельствами:

- сложностью "защиты" титаносодержащей высокочастотной керамики от восстановления при обжиге [175];
- относительно низкой диэлектрической проницаемостью "защищенных" составов из беститановых материалов на основе цирконатов и танталатов [60,161].

Некоторую перспективу применения имеют материалы на основе $CaTiO_3$ (гр. ТКЕ М1500) [176,177] и материалы на основе твердых растворов $BaZrO_3$-$CaZrO_3$ (гр. МП0). Диэлектрическая проницаемость материалов на основе $CaTiO_3$ равна 110-130, а цирконатных материалов -25.

3.5. Полупроводниковая сегнетокерамика и конденсаторы 3 типа

3.5.1. Возникновение полупроводниковых свойств титаната бария

Титанат бария, будучи в стехиометрическом состоянии диэлектриком с удельным сопротивлением ρ_V~10^{12} Ом.см, становится полупроводником с малым сопротивлением при незначительных отклонениях от стехиометрии, связанных с нарушением электронейтральности кристаллической решетки. В этом отношении свойства титаната бария подобны свойствам многих оксидных полупроводников, содержащих ионы с переменной валентностью. Для таких полупроводников величина электропроводности регулируется числом разновалентных катионов в кристаллической решетке в соответствии с так называемым правилом контролируемой валентности [178]. Согласно этому правилу, валентное состояние катиона с переменной валентностью определяется его окружением в кристаллической решетке, т.е. оно может изменяться при частичном замещении этих катионов или при других изменениях состава, нарушающих электронейтральность решетки.

Одним из методов, приводящих к подобным изменениям состава, является восстановление, происходящее при нагревании оксидов в среде с недостатком кислорода. Для практически важного случая титаната бария наиболее интенсивное восстановление происходит при обжиге в среде водорода:

$$BaTiO_3 + xH_2 \rightarrow BaTiO_{3-x} + xHO_2\uparrow. \qquad (3.7)$$

В результате восстановления кристаллическая решетка обогащается кислородными вакансиями, количество которых зависит от температуры и времени восстановления. Избыток положительного заряда решетки согласно правилу контролируемой валентности компенсируется образованием эквивалентного количества трехвалентных ионов титана, $BaTi^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{2x}O_{3-x}$, создающих донорные уровни, наличие которых приводит к повышению электропроводности. Зависимость удельного сопротивления $BaTiO_3$ от степени его восстановления (потери кислорода) приведена на рис.3.85. Из рисунка видно, что потеря веса образца

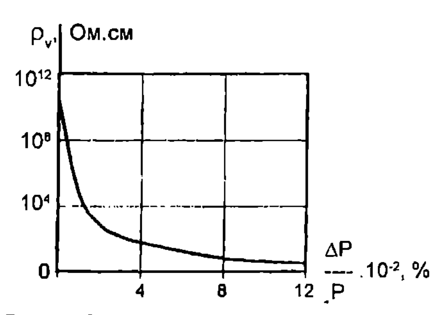


Рис. 3.85 Зависимость удельного сопротивления $BaTiO_3$ от степени его восстановления

~0,1% приводит к падению удельного сопротивления $BaTiO_3$ на 11-12 порядков величины [179].

К возникновению полупроводниковых свойств титаната бария приводит также его легирование добавками, создающими донорные уровни. К ним относятся добавки оксидов металлов с валентностью выше 2, ионы которых замещают Ba^{2+}, и оксидов металлов с валентностью выше 4, ионы которых замещают Ti^{4+} в кристаллической решетке $BaTiO_3$. Первую группу ионов составляют Bi^{3+}, Y^{3+} и редкоземельные ионы от La^{3+} до Er^{3+} включительно, а вторую группу - Ta^{5+}, Nb^{5+}, Sb^{5+}, W^{6+}, Mo^{6+}.

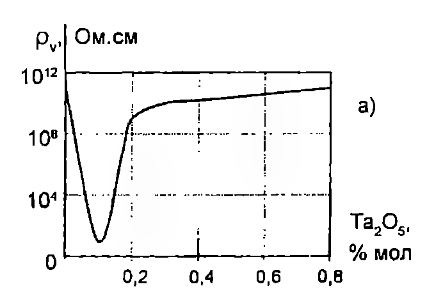
Схематически формулы полученных составов в этом случае выглядят следующим образом:

$$BaTiO_3 + xR_2O_3 \rightarrow (Ba^{2+}_{1-x}R^{3+}_{x})(Ti^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_{x})O_3 \quad (3.8)$$

$$BaTiO_3 + xM_2O_5 \rightarrow Ba^{2+}(Ti^{4+}_{1-2x}M^{5+}_{x}Ti^{3+}_{1-x})O_3 \quad (3.9)$$

$$BaTiO_3 + xGO_3 \rightarrow Ba^{2+}(Ti^{4+}_{1-3x}G^{6+}_{x}Ti^{3+}_{2x})O_3 \quad (3.10)$$

Наличие трехвалентных ионов титана в полупроводниковом титанате бария (а также и в полупроводниковой TiO_2) показано, в частности для схем 3.8 и 3.9 путем магнетохимических исследований [170, 180-182], рис.3.86.



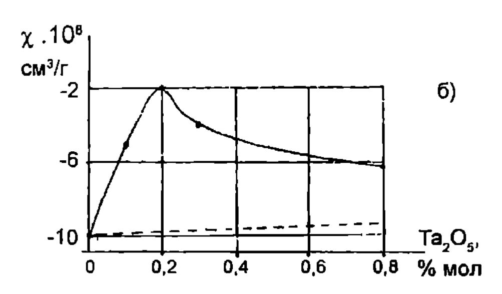


Рис. 3.86 Зависимость удельного сопротивления полупроводникового титаната бария от концентрации добавки Ta_2O_5 (а) и зависимость магнитной восприимчивости от концентрации добавки Ta_2O_5 (б). Пунктиром показана магнитная восприимчивость механической смеси $BaTiO_3$ - $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$. Положительные отклонения от прямой - парамагнитная добавка к магнитной восприимчивости - пропорциональна общему количеству Ti^{3+} в образце

Ионы Ti^{3+} являются донорными, поставляющими электроны в зону проводимости, образованную 3d-состояниями титана. Механизм электропроводности полупроводниковых титанатов может быть объяснен и с точки зрения теории поляронов малого радиуса, согласно которой при перескоке носителей заряда по разновалентным катионам имеется сильное взаимодействие электронов с колебаниями решетки [158].

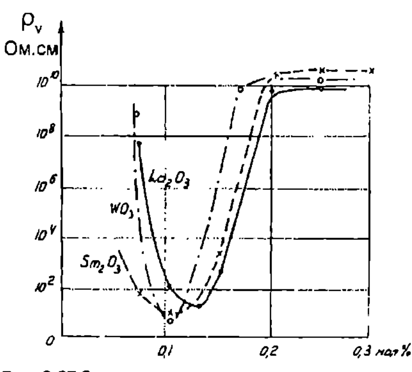


Рис. 3.87 Зависимость удельного сопротивления полупроводникового титаната бария от концентрации добавок

В отличие от случая восстановления, при легировании титаната бария концентрационная зависимость удельного сопротивления является немонотонной: при содержании легирующей добавки 0,1-0,3%ат. наблюдается четко выраженный минимум ρ_V. Подобные зависимости приведены во многих литературных источниках, в том числе [158, 170, 183-185], рис.3.87.

Такую концентрационную зависимость ρ_V в легированном донорными добавками титанате бария можно объяснить, если принять во внимание возможность реализации

в нем нескольких типов твердых растворов. Например, для систем $BaTiO_3$ - R_2O_3 возможны [184]:

1. Твердые растворы замещения в подрешетке ионов бария с образованием донорных уровней (схема 3.8), обладающие высокой электропроводностью.

2. Твердые растворы замещения с вычитанием в подрешетке ионов бария:

$$(Ba_{1-3/2\,x}\boxed{Ba}_{1/2\,x}\,R^{3+}{}_{x})Ti^{4+}O_3. \qquad (3.11)$$

В этом случае электронейтральность решетки обеспечивается за счет вакансий по барию, и образцы остаются диэлектриками.

3. Твердые растворы замещения в подрешетке титана, в которых электрическая нейтральность решетки обеспечивается за счет кислородных вакансий и электропроводность не увеличивается:

$$BaTi^{4+}{}_{1-x}\,R^{3+}{}_{x}O_{3-x/2}. \qquad (3.12)$$

4. Твердые растворы замещения в обеих подрешетках с образованием кислородных вакансий и донорных уровней:

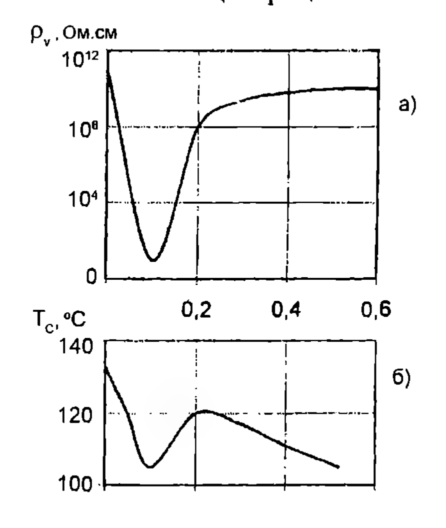
$$(Ba_{1-y}\,R^{3+}{}_{y})(Ti^{4+}{}_{1-x-y}\,T^{3+}{}_{y}\,R^{3+}{}_{x})O_{3-x/2}. \qquad (3.13)$$

Как видно, здесь возможно возрастание электропроводности. При x=y электронейтральность может сохраниться и без образования кислородных вакансий и донорных уровней согласно формуле

$$(Ba_{1-x/2}\,R^{3+}{}_{x/2})(Ti^{4+}{}_{1-x/2}\,T^{3+}{}_{y}\,R^{3+}{}_{x/2})O_3. \qquad (3.14)$$

В этом случае материал имеет свойства диэлектрика.

На рис.3.88 и 3.89 показаны зависимости удельного сопротивления, приведенного параметра решетки $\sqrt[3]{a^2c}$ и температуры точки Кюри от концентрации добавки Sm_2O_3 (ион Sm^{3+} предпочтительно замещает Ba^{2+}) и Lu_2O_3 (добавка Lu_2O_3 не приводит к возрастанию электропроводности) в области малых концентраций добавок. При концентрации Sm_2O_3 ν_{min}=0,1мол.% минимальное значение удельного сопротивления совпадает с аномалией в концентрационной зависимости температуры точки Кюри и с изломом в концентрационной зависимости параметра решетки.



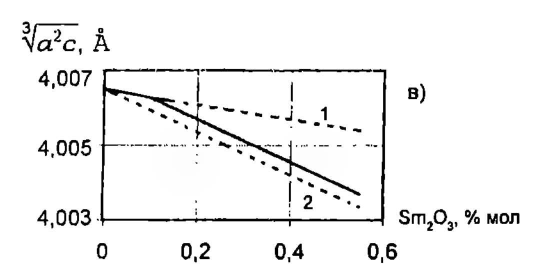


Рис. 3.88 Зависимость удельного сопротивления (а), температуры точки Кюри (б) и приведенного параметра решетки (в) от концентрации добавки Sm_2O_3 в титанате бария. Прямые 1 и 2 построены в предположении справедливости закона Вегарда для образования твердых растворов по формулам (3.8) и (3.11) соответственно

Совокупность рис.3.88 указывает на изменение вблизи концентрации ν_{min} типа твердого раствора от (3.8) на (3.11), с чем и связано возрастание удельного сопротивления материалов при концентрациях добавки $\nu>\nu_{min}$.

Для твердых растворов с полупроводниковыми свойствами типов (3.9) и (3.10) уместно предположить аналогичную картину.

Существенно отличаются от указанных зависимости T_C и $\sqrt[3]{a^2c}$ от концентрации Lu_2O_3 (рис.3.89). Здесь приведеннный параметр возрастает, а температура точки Кюри падает, что указывает на образование твердого раствора типа (3.12).

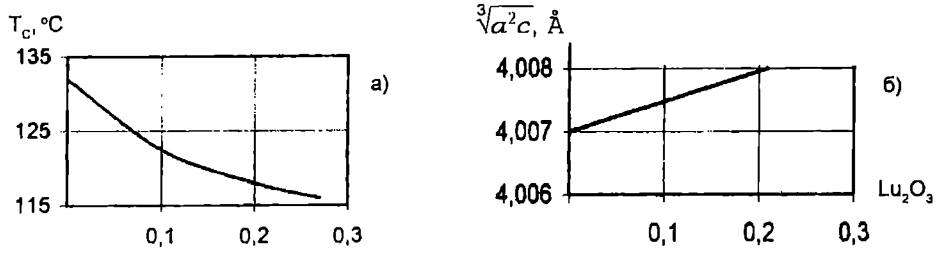


Рис. 3.89 Зависимость температуры точки Кюри (а) и приведенного параметра решетки (б) от концентрации добавки Lu_2O_3 в титанате бария

Авторы работ [170,181,182,186,187] считают, что донорными являются добавки к $BaTiO_3$, высшие оксиды которых образуют с трехвалентным титаном соединения со структурой перовскита, например, $YTi^{3+}O_3$ или $Ba_2Ti^{3+}Ta^{5+}O_3$, т.к. только в этом случае реализуется возможность стабилизации Ti^{3+} в $BaTiO_3$. При концентрации донорной добавки большей ν_{min} происходит окисление Ti^{3+}, распад твердых растворов и образование соединений четырехвалентного титана, например $Y_2Ti_2O_7$ или $Ba_3Ti^{4+}_4Ta_4O_{21}$ в системах $BaTiO_3$-Y_2O_3 и $BaTiO_3$-Ta_2O_5 соответственно. Эти фазы осаждаются на поверхности зерен керамики и, являясь диэлектриками, обусловливают общее повышение ρ_V материала.

Таким образом, концентрационная зависимость ρ_V полупроводниковых титанатов бария, легированных донорными добавками, вызвана ограниченной областью существования твердых растворов замещения с присутствием трехвалентного титана и изменением типа этих твердых растворов или их распадом с выделением новых фаз.

Природа возникновения повышенной электропроводности в легированном $BaTiO_3$ дает возможность предположить существование эффекта компенсации его электропроводности путем введения компенсирующих добавок, называемых иногда "акцепторными", хотя это название в данном случае некорректно. Одним из примеров компенсации может служить схема (3.14). В табл.3.14 приведена общая схема действия компенсирующих добавок в легированном $BaTiO_3$ (согласно [188]).

Компенсация электропроводности $BaTiO_3$ происходит как при совместном введении донорной и компенсирующей добавок в состав керамической массы до обжига, так и при диффузии компенсирующей добавки в спеченную полупроводниковую керамику. В основном компенсация происходит в соответствии со схемами табл.3.14; она описана во многих работах [6,187,188]. Однако не все варианты, предусмотренные этими схемами, реализуются на практике при введении конкретных добавок,что вызвано особенностями физико-химических процессов в каждом отдельном случае.

Интересны факты компенсации электропроводности при введении двух донорных добавок Y_2O_3 и Ta_2O_5 [187] и Sm_2O_3 и WO_3 [189]. Этот эффект, по-видимому, можно объяснить образованием при совместном обжиге с $BaTiO_3$ сложных перовскитов Ba_2YTaO_6 и $Ba_3Sm_2WO_9$, являющихся диэлектриками; в твердых растворах этих соединений с $BaTiO_3$ нет необходимости в возникновении Ti^{3+}.

Таблица 3.14

Схема компенсации электропроводности в $BaTiO_3$, легированном донорными добавками

Донорная добавка	Компенсирующая добавка в подрешетке титана	Компенсирующая добавка в подрешетке бария
Трехвалентные катионы, замещающие Ba^{2+}	Трехвалентные катионы, замещающие Ti^{4+}: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+} и др. Формула твердого раствора: $(Ba_{1-x}R^{3+}{}_x)(Ti^{4+}{}_{1-x}M^{3+}{}_x)O_3$ (3.15) Двухвалентные катионы, замещающие Ti^{4+}: Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} и др. Формула твердого раствора: $(Ba_{1-x}R^{3+}{}_x)(Ti^{4+}{}_{1-x/2}M^{2+}{}_{x/2})O_3$ (3.16)	Одновалентные катионы, замещающие Ba^{2+}: K^+, Na^+ и др. Формула твердого раствора: $(Ba_{1-2x}R^{3+}{}_xM^+{}_x)TiO_3$ (3.17)
Пяти- и шести-валентные катионы, замещающие Ti^{4+}	Трехвалентные катионы, замещающие Ti^{4+}: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+} и др. Формула твердого раствора: $Ba(Ti^{4+}{}_{1-2x}R^{5+}{}_xM^{3+}{}_x)O_3$ (3.18) Двухвалентные катионы, замещающие Ti^{4+}: Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} и др. Формула твердого раствора: $Ba(Ti^{4+}{}_{1-3/2x}R^{5+}{}_xM^{2+}{}_{x/2})O_3$ (3.19)	Одновалентные катионы, замещающие Ba^{2+}: K^+, Na^+ и др. Формула твердого раствора: $(Ba_{1-x}M^+{}_x)(Ti^{4+}{}_{1-x}R^{5+}{}_x)O_3$ (3.20)

Как следует из вышеизложенных соображений о легировании $BaTiO_3$, при работе с полупроводниковыми титанатами необходимо использовать особо чистые материалы и принимать меры к недопущению загрязнений материалов и заготовок в технологическом процессе.

На рис.3.90 приведена температурная зависимость удельного сопротивления $BaTiO_3$, легированного La и Ce. Обращает на себя внимание, что свойственное полупроводникам падение ρ_V с температурой сменяется вблизи точки Кюри резким скачком сопротивления, составляющим несколько порядков величины. Этот эффект, называемый позисторным, является физической основой действия полупроводниковых резисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления - позисторов. Наиболее ярко выражен скачок сопротивления в легированных полупроводниках; для восстановленных он невелик.

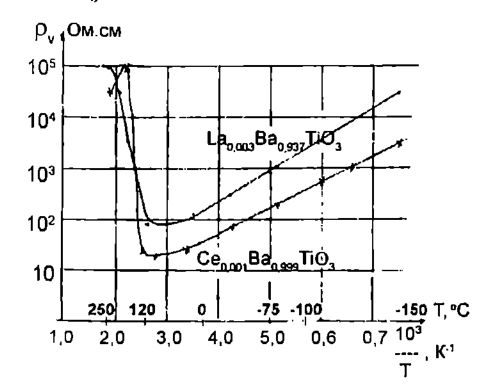


Рис. 3.90 Позисторный эффект в легированном титанате бария

Для полупроводниковых титанатов бария характерны концентрация носителей заряда ~10^{19} $см^{-3}$, подвижность носителей ~10^{-3} $см^2/Вс$ [189,190].

3.5.2. Физические основы конденсаторов из полупроводниковой сегнетокерамики

3.5.2.1. Классификация конденсаторов

Разделяют три вида конденсаторов на основе полупроводниковой керамики: конденсаторы с барьерным слоем, конденсаторы реоксидированного типа и конденсаторы с межзерновыми изолирующими слоями. Принцип действия этих приборов показан на рис.3.91.

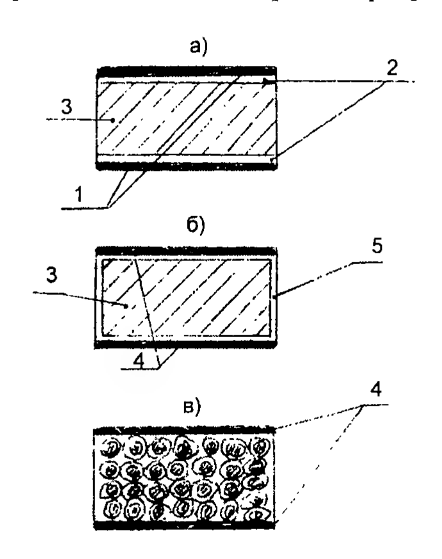


Рис. 3.91 Классификация конденсаторов на основе полупроводниковой керамики: с барьерным слоем (а); реоксидированного типа (б); с межзерновыми изолирующими слоями (в). 1 - серебряный электрод, 2 - барьерный слой, 3 - полупроводниковый $BaTiO_3$, 4 - электроды, 5 - диэлектрический слой

В конденсаторах с барьерным слоем (рис.3.91а) между металлическим электродом и полупроводником, полученным методами восстановления или легирования, образуется обедненный носителями заряда слой (барьерный слой), емкость которого используется в конденсаторе. Толщина такого слоя составляет единицы микрометров, поэтому конденсаторы имеют низкие рабочие напряжения.

Конденсаторы реоксидированного типа (рис.3.91б) в качестве основы имеют полупроводниковую заготовку, полученную методом восстановления. На поверхности этой заготовки путем термообработки в воздушной среде создают тонкую окисленную пленку толщиной в несколько десятков микрометров. Эта пленка и служит диэлектриком конденсатора. Конденсаторы реоксидированного типа имеют большие, чем барьерные, значения рабочих напряжений, но меньшие емкости.

В конденсаторах с межзерновыми изолирующими слоями (рис.3.91в) вокруг каждого зерна полупроводниковой керамики, полученной, как правило, комбинированным процессом легирования и восстановления, образуется тонкий изолирующий слой. Весь керамический образец при этом представляет собой матричную гетерогенную систему диэлектрик-полупроводник, обладающую сверхвысокой эффективной диэлектрической проницаемостью - несколько десятков тысяч.

3.5.2.2. Конденсаторы с барьерным слоем

Как известно из физики полупроводников, на контакте электронного полупроводника и металла в том случае, когда работа выхода электронов полупроводника меньше работы выхода электронов металла, образуется обедненный электронами слой. Ввиду того, что количество свободных электронов в полупроводнике во много раз меньше, чем в металле, слой, обедненный электронами в полупроводнике, будет во много раз толще. Поскольку этот слой обеднен свободными носителями заряда, он имеет свойства диэлектрика и обладает определенной емкостью, которую называют барьерной емкостью (т.к. ее происхождение вызвано наличием потенциального барьера на контакте металла и полупроводника). Физика барьерного слоя подробно описана в различных монографиях по полупроводникам, например [191,192], поэтому мы не будем подробно

останавливаться на этих вопросах.

В случае титаната бария и материалов на его основе работа выхода полупроводника - сложного оксида бария - составляет ~1 эВ, что значительно меньше, чем для большинства металлов (Ag, Cu, Au, Pt и других) [193], поэтому принципиально возможно образование барьерных запирающих слоев на контакте полупроводникового $BaTiO_3$ и металла. Однако практически барьерные слои заметной толщины, обладающие электроизолирующими свойствами, образуются на контакте титаната бария с серебряным электродом, вожженным при температуре 700-800°С на воздухе. В этих условиях в серебре активно растворяется кислород воздуха, который ионизируется в приповерхностных слоях за счет электронов полупроводника. В итоге происходит дополнительная экстракция электронов из барьерного слоя, приводящая к повышению сопротивления изоляции слоя и увеличению его толщины.

Теория показывает, что толщина барьерного слоя равна [194]

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon\,(-U+U_К)}{2\pi e N_d}}\ , \qquad (3.21)$$

где $U_К$ - высота потенциального барьера, U - внешнее напряжение, е - заряд электрона, N_d - концентрация доноров в базовом полупроводнике. Учитывая, что барьерный слой представляет собой плоский конденсатор, для барьерной емкости получаем:

$$C_б = 0{,}83.10^{-4}\,S\sqrt{\frac{\varepsilon N_d}{-U+U_К}} \qquad (3.22)$$

В этой формуле $C_б$ - в пФ, S - в см², U - в В, N_d - в $см^{-3}$.

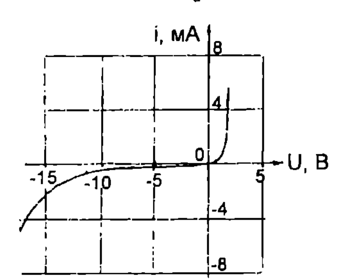


Рис. 3.92 Вольт-амперная характеристика барьерного слоя

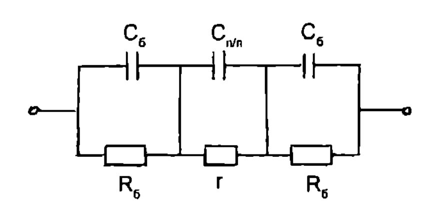


Рис. 3.93 Эквивалентная электрическая схема конденсатора с барьерным слоем

Поскольку барьерный слой является запирающим, он обладает несимметричной вольт-амперной характеристикой (рис.3.92). Видно, что такие слои обладают выпрямляющими свойствами, коэффициент выпрямления тока достигает нескольких тысяч. В конструкции конденсатора с барьерным слоем (рис.3.91а) имеются два барьерных слоя, включенных навстречу по отношению к приложенному внешнему напряжению, поэтому конденсатор в целом является неполярным. Эквивалентную электрическую схему конденсатора можно представить в виде, показанном на рис.3.93. На рисунке $C_б$ и $R_б$ - емкость и эквивалентное сопротивление барьерного слоя, $C_{п/п}$ и r - емкость и сопротивление восстановленного слоя. Если положить $C_б >> C_{п/п}$, то тангенс угла потерь конденсатора выражается формулой

$$tg\delta = \frac{1}{\omega R_б C_б} + \omega r C_б. \qquad (3.23)$$

Из формул (3.21, 3.22) видно, что емкость конденсатора тем больше, а tgδ

тем меньше, чем выше степень восстановления образца, т.е. чем больше N_d и, следовательно, чем меньше сопротивление r. Поэтому в технологии конденсаторов обязательна операция восстановления заготовок, которую проводят при высоких температурах свыше 1000°С, в токе сухого водорода или формир-газа (см. п.3.4.1). Таким образом достигается более сильное восстановление.

Запирающий слой обладает высокой барьерной емкостью: при ε=4000 последняя составляет 2 мкФ/см². Удельная поверхностная емкость конденсатора, представляющего собой два последовательно соединенных конденсатора, составляет ~1 мкФ/см². Толщина барьерных слоев имеет порядок нескольких микрометров. Сопротивление изоляции конденсаторов 10^6-10^8 Ом; tgδ= 0,03 - 0,07, а номинальное напряжение - 3,2 В. Емкость барьерных слоев в соответствии с соотношением (3.21) зависит от приложенного постоянного напряжения (рис.3.94).

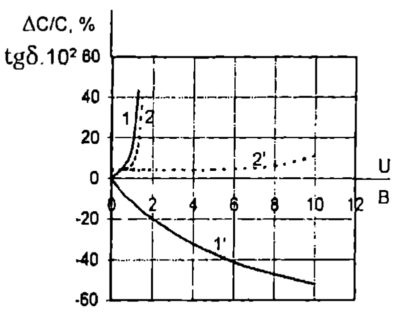


Рис. 3 94 Зависимость емкости (сплошные линии) и tgδ (пунктирные линии) барьерного слоя при подаче напряжения смещения в прямом (1, 2) и запирающем (1', 2') направлении

В настоящее время применение конденсаторов с барьерным слоем ограничено.

3.5.2.3. Конденсаторы реоксидированного типа

Окисленный слой на поверхности восстановленной полупроводниковой заготовки имеет свойства обычного диэлектрика. После нанесения электрода образуется структура металл-диэлектрик-полупроводник-диэлектрик-металл (МДПДМ), которая имеет высокую удельную емкость, однако большие, чем у исходной керамики, диэлектрические потери и несколько меньшие значения сопротивления изоляции. Эквивалентная схема реоксидированного конденсатора совпадает с изображенной на рис.3.93. Параметры конденсаторной структуры МДПДМ определяются не только свойствами базового материала диэлектрика, но и микроструктурой и степенью дефектности окисленных слоев. Зависимость емкости конденсатора от температуры в основном определяется температурной характеристикой ε керамического материала. Важное значение имеет характер границы между окисленным слоем и полупроводниковой частью заготовки. В том случае, когда эта граница недостаточно четкая и наблюдается широкая переходная область между полупроводником и диэлектриком, tgδ конденсатора возрастает, в особенности в области высоких частот. Дисперсия емкости и tgδ, существование которой следует из эквивалентной схемы рис.3.93 при условии $C_б >> C_{п/п}$, сдвигается в область более низких частот. Экспериментально показано, что четкая граница полупроводниковой и диэлектрической областей достигается при окислении восстановленной керамики с зонально-оболочечной структурой зерен. На рис.3.95 представлены частотные характеристики C и tgδ реоксидированных конденсаторов из материалов ТП-3000 на основе системы $BaTiO_3$-$BaNb_2O_6$ с зонально-оболочечной структурой зерен (см. п.3.3.3.1) и ТП-4000 на основе системы (Ba, Sr, Ca)(Ti, Zr)O_3 с однородной структурой зерен [195]. Видно, что конденсатор из керамики с однородной структурой зерен имеет большие значения tgδ и неблагоприятную частотную характеристику. Такая картина может быть вычислена из расчета импеданса МДПДМ-структуры, содержащей N слоев зерен с удельным сопротивлением $\rho_к$ и диэлектрической проницаемостью ε [195,196]:

$$Z = \left[\sum_{k=1}^{N} \frac{\rho_к}{1+(\omega\varepsilon\rho_к)^2} - j \sum_{k=1}^{N} \frac{\omega\varepsilon\rho_к^2}{1+(\omega\varepsilon\rho_к)^2} \right] \Delta x, \qquad (3.24)$$

где Δx - толщина слоя. Выражения для общей эквивалентной емкости и $tg\delta$ конденсатора при параллельной схеме замещения имеют вид:

$$C_p = \frac{1}{\omega} I_m \left(\frac{1}{Z} \right) \qquad (3.25)$$

$$tg\delta = \frac{R_e(Z)}{I_m(Z)} + tg\delta_{сэ}, \qquad (3.26)$$

где $tg\delta_{сэ}$ - диэлектрические потери сегнетокерамики.

Результаты расчета C_p и $tg\delta$ конкретных структур по указанным формулам на ЭВМ подтверждают высказанные соображения о факторах, определяющих частотные характеристики МДПДМ-структур [195].

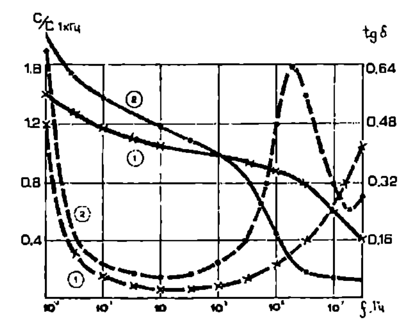


Рис. 3.95 Частотные характеристики C и $tg\delta$ конденсаторов реоксидированного типа из керамики с зонально-оболочечной структурой зерен (1) и с однородной структурой зерен (2). Сплошные линии - емкость, пунктирные - $tg\delta$

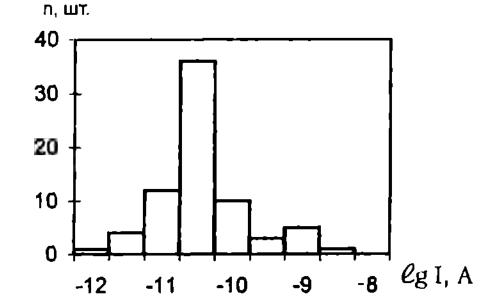


Рис. 3.96 Гистограмма распределения токов утечки по площади МДМ - структуры образца реоксидированного конденсатора. Толщина диэлектрического слоя 10 мкм, напряжение 10 В. Серебряный слой находится под отрицательным потенциалом

Величина сопротивления изоляции реоксидированных конденсаторов в значительной степени определяется локальными микродефектами окисленных слоев: посторонними включениями в керамике, трещинками, сколами и другими механическими повреждениями. Нарушение тонких окисленных слоев приводит после нанесения электродов к повышению тока утечки в месте повреждения и, следовательно, к снижению сопротивления изоляции всего конденсатора. На рис.3.96 представлена гистограмма распределения токов по площади МДМ-структуры одного из конденсаторов. Видно, что ток утечки (и сопротивление изоляции) всей структуры определяется всего одним дефектным участком с площадью около 1,5% от ее общей площади [197]. Подобные явления не характерны для однослойных конденсаторов с обычным диэлектриком, т.к. толщина керамики однослойных конденсаторов не менее 250 мкм, и мелкие механические повреждения керамики, порядка 10-20 мкм по площади или глубине, не приводят к снижению электрических свойств.

Принципиальной особенностью технологии конденсаторов реоксидированного типа является наличие трех термообработок - спекания в воздушной среде, восстановительного обжига до достижения ρ_V~0,10 Ом.см и окислительного обжига в воздушной среде. Первые два обжига могут быть объединены, если проводить спекание керамических заготовок в бескислородной среде. Реокислительный обжиг проводят при температурах более низких, чем температура восстановительного обжига. Толщина оксидных слоев (обычно в пределах 10-50 мкм) и четкость границы

диэлектрик-полупроводник определяются параметрами режима окисления, которые подбираются экспериментально. Окисление восстановленных образцов керамики является двухстадийным процессом. На первой стадии кинетика окисления определяется, в основном, диффузией кислорода и кислородных вакансий по границам зерен и характеризуется высоким коэффициентом диффузии. На второй стадии процесс определяется объемной диффузией кислорода в глубину зерен керамики и характеризуется значительно меньшим (на 6-7 порядков) коэффициентом диффузии. Уменьшение относительной роли диффузии по границам зерен дает возможность получать более тонкие однородные слои с лучшими характеристиками. Наилучшей для их достижения является мелкокристаллическая структура керамики [198].

Конденсаторы реоксидированного типа с расположением окисленных слоев согласно рис.3.91б являются неполярными. Однако, при их длительной работе под напряжением постоянного тока сопротивление слоя диэлектрика, находящегося под отрицательным потенциалом, непрерывно возрастает до некоторого предела, а сопротивление слоя, находящегося под положительным потенциалом, уменьшается. Поэтому после длительной работы конденсатора под постоянным напряжением при повторном подключении необходимо соблюдать первичную полярность [197,198].

3.5.2.4. Конденсаторы с межзерновыми изолирующими слоями

Структура керамики, в которой зерна с высокопроводящей сердцевиной окружены изолирующей оболочкой (рис.3.91в), может быть образована в результате следующих процессов.

1. Распад полупроводникового твердого раствора с образованием на поверхности зерен соединений, обладающих свойствами диэлектрика, например, распад полупроводникового твердого раствора $(Ba,Y)TiO_3$ с возникновением поверхностных фаз $BaTiO_3$ и $Y_2Ti_2O_7$ [182,186].

2. Изменение типа твердого раствора от "полупроводникового" внутри зерен в соответствии с формулой (3.8) до "диэлектрического" на границе зерен в соответствии с формулой (3.11). Компенсация избыточного положительного заряда решетки при легировании донорными добавками посредством возникновения свободных электронов проводимости предпочтительна при малых парциальных давлениях кислорода и при высоких температурах. При более низких температурах и более высоких парциальных давлениях кислорода доминирует механизм компенсации вакансиями. Переход от одного механизма к другому совершается постепенно, в зависимости от режимов термообработки. Компенсация заряда бариевыми вакансиями начинается на границах зерен [199]. Например, при легировании $BaTiO_3$ сурьмой [200]. В этом случае на границе зерен образуется твердый раствор с повышенной концентрацией бариевых вакансий, что приводит к возникновению диэлектрических слоев толщиной 1-3 мкм в зависимости от скорости охлаждения образцов (рис.3.97).

3. Компенсация электропроводности на границах зерен путем введения компенсирующих (или "акцепторных") добавок. Компенсирующие добавки могут быть введены в керамику совместно с легирующими - донорными добавками до спекания (так называемый метод двойного легирования донорной и "акцепторной" добавкой), а также путем диффузии "акцепторной" добавки в спеченную полупроводниковую керамику. В случае двойного легирования температурный и временной режим обжига керамики должен быть таким, чтобы донорная добавка диффундировала вглубь зерен, а

акцепторная добавка - по поверхности зерен. В случае диффузии добавки в спеченную керамику режим диффузионного обжига должен обеспечивать поверхностную диффузию добавки. Схема процесса показана на рис.3.98.

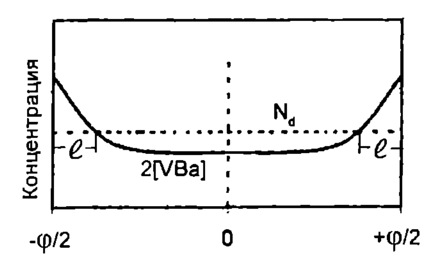


Рис. 3.97 Схема концентрации доноров и бариеаых вакансий по профилю зерна диаметра φ. ℓ - толщина изолирующего слоя

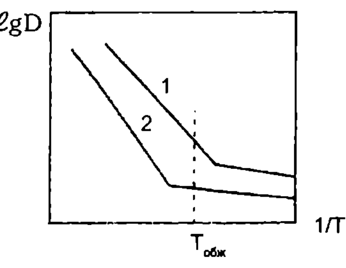
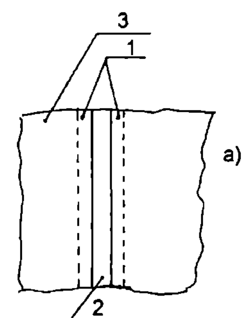


Рис. 3.98 Схема метода двойного легироаания. 1 - температурная зависимость коэффициента диффузии легирующей добавки; 2 - температурная зависимость коэффициента диффузии компенсирующей добавки

4. Образование на поверхности зерен тонких слоев новых соединений, имеющих свойства диэлектрика. Образование новых соединений происходит при поверхностной диффузии некоторых добавок.



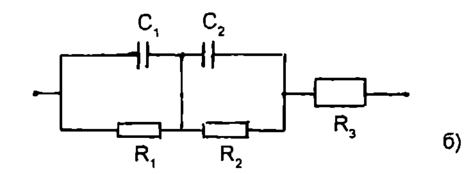


Рис. 3.99 Двухслойная модель керамики с межзерновыми изолирующими слоями (а). 1 - окисленные слои; 2 - изолирующий слой; 3 - полупроводниковое зерно. б) - эквивалентная электрическая схема двойного слоя

Практическое значение для получения конденсаторных структур с межзерновыми слоями имеют два последних метода. Следует заметить, что какой-либо механизм образования межзерновых слоев в чистом виде не осуществляется. Обычно процессы образования фаз со скомпенсированной проводимостью или новых соединений сопровождаются дополнительным окислением поверхности полупроводниковых зерен и образованием на них реоксидированных слоев с диэлектрическими свойствами [186,187]. Поэтому полагают, что, как правило, изолирующая прослойка является двойной (рис.3.99) [201]. Полагая зерна керамики одинаковыми кубическими, а распределение второй фазы однородным, эффективная диэлектрическая проницаемость керамики будет равна

$$\varepsilon_{эфф} = \frac{d_3\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 d_1 + \varepsilon_2 d_2}, \qquad (3.27)$$

а электропроводность при постоянном напряжении будет равна

$$\frac{1}{\sigma_{эфф}} = \frac{1}{d_3}\left(\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}\right) + \frac{1}{\sigma_3}. \qquad (3.28)$$

Обозначения - в подписях к рис.3.99.

Если окисленные слои очень тонки, т.е. $d_1 \ll d_2$, то керамику можно считать однослойной матричной системой диэлектрической фазы с проводящими включениями. Преобразуя формулы Оделевского для

матричной системы [2], можно получить [129, 190]

$$\varepsilon_{эфф} = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{3\nu_{пп}}{1-\nu_{пп}} \right), \qquad (3.29)$$

где $\nu_{пп}$ - объемная концентрация полупроводниковой фазы. Видно, что при $\nu_{пп} \to 1$ $\varepsilon_{эфф} \to \infty$, т.е. на материалах с межзерновыми изолирующими слоями можно получить весьма высокие значения эффективной диэлектрической проницаемости.

При вышеприведенном допущении ($d_1 << d_2$) формула для $\varepsilon_{эфф}$ выглядит как

$$\varepsilon_{эфф} = \varepsilon_2 \frac{d_3}{d_2}. \qquad (3.30)$$

Это выражение может быть получено также из формулы (3.27).

Таким образом, для достижения наибольшей диэлектрической проницаемости необходимо стремиться к получению тонких изолирующих прослоек в крупнозернистой керамике (максимальное отношение d_3/d_2). Определяя в "однослойной" модели частоту дисперсии ε и максимума $tg\delta$ как

$$f_m = \frac{1{,}8.10^6}{\varepsilon_2 \rho_{пп}}, \qquad (3.31)$$

можно сделать заключение, что для повышения частоты f_m необходимо иметь как можно более низкую величину сопротивления полупроводниковой части зерна [203].

Практическое воплощение получили конденсаторы с межзерновыми изолирующими слоями из керамики на основе титанатов бария и стронция. Одним из наиболее интересных материалов на основе титаната бария является керамика твердого раствора $Ba(Ti,Sn)O_3$, легированного сурьмой (донорная добавка) и медью ("акцепторная" добавка) [204].

Керамику получают методом двойного легирования, одновременно вводя добавки Sb_2O_3 и CuO. Исходные материалы вместе с легирующими добавками смешиваются в шаровой мельнице, после чего оформляются конденсаторные заготовки известными технологическими приемами. Спекание заготовок проводится в среде с некоторым избыточным парциальным давлением кислорода. Согласно [204], керамика с межзерновыми слоями состоит из зерен с "n"-типом проводимости, каждое из которых окружено тонкой оболочкой материала с "p"-типом проводимости, несколько отличающегося по модификации и составу от основного зерна. Легирующие добавки выбираются таким образом, чтобы донорная добавка диффундировала вглубь зерен, а "акцепторная" - распределялась по поверхности зерен. Количество вводимых добавок мало (десятые и сотые доли процента) и с позиции получения требуемых свойств крайне критично. Исходные материалы должны быть высокой степени чистоты. В процессе приготовления массы и оформления заготовок следует избегать засорения материала компенсирующими примесями, среди которых наиболее вредным является Fe_2O_3, который может проникать в керамику при использовании некачественного стального формующего инструмента (прессформ, прокатных валков, фильеры экструдера и т.п.). Важное значение имеет соблюдение необходимого парциального давления кислорода при обжиге [205], рис.3.100. Видно, что оптимальное сочетание характеристик ($\varepsilon_{эфф}$~50 000, ρ_V~10^9 Ом.см) обеспечивается при давлении кислорода ~150 мм рт.ст., что примерно соответствует его значению в воздухе. Режим обжига должен также

обеспечивать оптимальную структуру керамического черепка с крупными размерами кристаллов, что приводит к достижению высокой эффективной диэлектрической проницаемости в соответствии с формулами (3.27, 3.30).

Наиболее высокая диэлектрическая проницаемость наблюдается при равномерной крупнозернистой структуре с размерами зерен 30-80 мкм. На рис.3.101 приведена зависимость ε и tgδ материала от температуры.

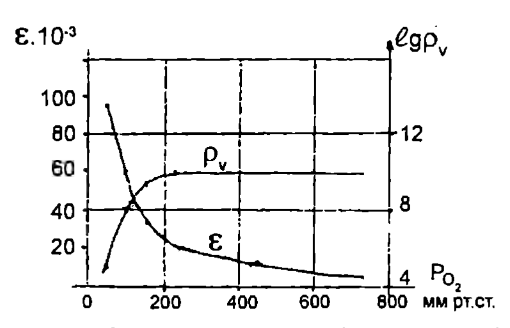


Рис. 3.100 Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости и удельного объемного сопротивления от парциального давления кислорода при обжиге конденсаторов с межзерновыми слоями на основе $BaTiO_3$

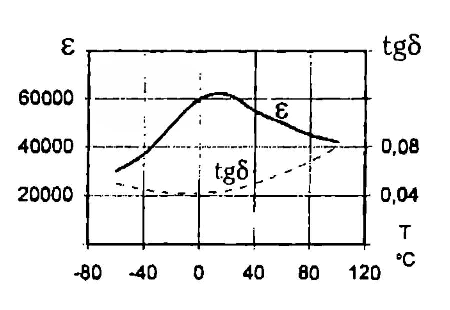


Рис. 3.101 Температурная зависимость ε и tgδ керамики с межзерновыми слоями на основе $BaTiO_3$

В полупроводниковом титанате стронция могут быть достигнуты меньшие значения удельного сопротивления, чем в титанате бария [203, 206]. Из рис.3.102 видно, что для легированного донорной добавкой $SrTiO_3$ при обжиге в нейтральной газовой среде ρ_v составляет 10^{-2} Ом.см, что примерно в 10 раз меньше, чем для титаната бария. Поэтому, учитывая 3.23 и 3.31, можно сделать заключение о том, что в целом материалы на основе $SrTiO_3$ предпочтительнее для получения керамики с межзерновыми изолирующими слоями. Схема технологического процесса в этом случае включает в себя [6] спекание керамики с введенной донорной добавкой в нейтральной или слабо восстановительной среде, нанесение на поверхность обожженной керамики слоя диффузанта - "акцепторной" добавки и проведение диффузионного отжига в воздушной среде при температурах меньших, чем температура спекания. В качестве донорной добавки используют La_2O_3, CeO_2, WO_3 и другие, в соответствии с правилом контролируемой валентности, а в качестве "акцепторной" - Bi_2O_3, наносимый в виде пасты в смеси с PbO и B_2O_3 (в целях образования жидкой фазы). Возможно использование эффекта сублимации Bi_2O_3 выше температуры его плавления и насыщение керамических заготовок парами оксида висмута. При диффузионном отжиге на поверхности полупроводниковых зерен образуется стронций-висмутовый титанат $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ [207,208], который является сегнетоэлектриком с температурой точки Кюри 285°C и, следовательно, с положительным ТКε в диапазоне рабочих температур. Эффект сегрегации висмута на поверхности зерен показан на рис.3.103. При диффузионном отжиге также происходит окисление границ зерен и образуется двухслойная структура межзерновых

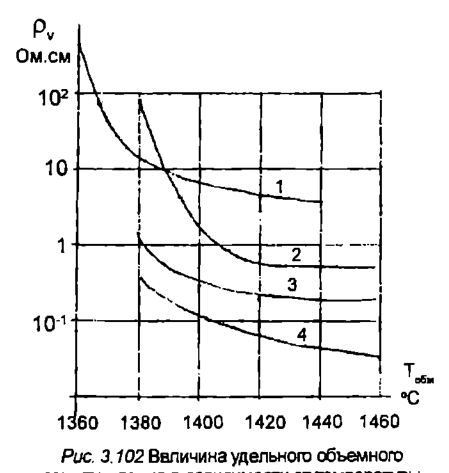
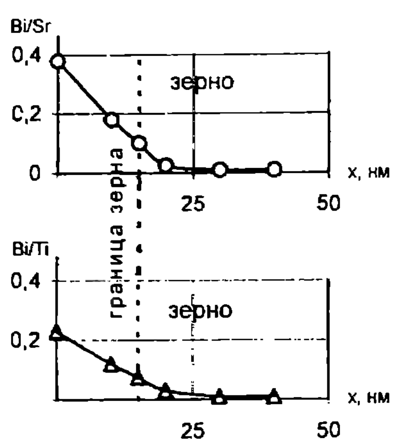
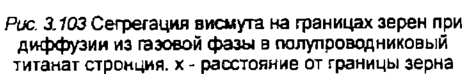


Рис. 3.102 Величина удельного объемного сопротивления в зависимости от температуры обжига в среде 98% N_2 + 2% H_2.
1 - $BaTiO_3$ + 0,001Dy_2O_3; 2 - $SrTiO_3$ + 0,003La;
3 - $SrTiO_3$ + 0,003W; 4 - $SrTiO_3$ + 0,003Nb

слоев, в которой окисленный слой обладает свойствами $SrTiO_3$, имеющего отрицательный ТКε. Поэтому может быть достигнута полная или частичная компенсация температурных коэффициентов диэлектрической проницаемости и получен термостабильный материал. На основе $SrTiO_3$ получены материалы с межзерновыми изолирующими слоями с $\varepsilon_{эфф}$~40 000, ρ_V~10^9-10^{10} Ом.см, tgδ=0,01-0,02. Если в качестве основы использовать твердые растворы $(Ba,Sr)TiO_3$, то можно достичь величины $\varepsilon_{эфф}$ более 100 000. Температурная зависимость ε и tgδ керамики на основе $SrTiO_3$ представлена на рис.3.104.




Рис. 3.103 Сегрегация висмута на границах зерен при диффузии из газовой фазы в полупроводниковый титанат стронция. x - расстояние от границы зерна

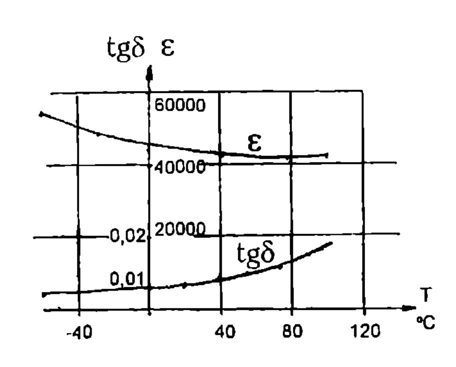


Рис. 3.104 Температурная зависимость ε и tgδ керамики с межзерновыми изолирующими слоями на основе титаната стронция

Конденсаторы из полупроводниковой керамики выполняются в дисковом конструктивном варианте. Учитывая, что свойства полупроводниковой конденсаторной керамики неразрывно связаны со свойствами конкретных конденсаторных структур, целесообразно привести сводные данные по характеристикам дисковых конденсаторов 3 типа, основанных на разных видах конденсаторных структур (табл. 3.15).

Таблица 3.15

Сравнительные характеристики конденсаторов на основе полупроводниковой керамики

Наименование характеристики	Конденсаторы с барьерным слоем	Конденсаторы реоксидированного типа	Конденсаторы с межзерновыми слоями	
			на основе $BaTiO_3$	на основе $SrTiO_3$
Пределы номинальных емкостей, мкФ	0,1-2,2	0,0068-0,47	0,01-0,22	0,01-0,15
tgδ при 20°С, 1 кГц	0,05-0,10	0,035-0,10	0,05-0,06	0,01-0,035
Постоянная времени, МОм.мкФ	0,1-1,0	10-50	50-100	50-100
Номинальные напряжения, В	3,2	10-50	63	10-25
Максимальная удельная емкость, мкФ/см^3	2,0	0,9	0,6	0,6

3.6. Нелинейная сегнетокерамика и варикoнды

К нелинейной сегнетокерамике относят материалы, определяющей характеристикой которых является зависимость их диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля. Конденсаторы, изготовленные из этих материалов, являются нелинейными элементами электрических цепей. Впервые нелинейные сегнетокерамические конденсаторы разработаны Т.Н.Вербицкой, ею же предложено их название - варикoнды. Материалы с высокой нелинейностью можно разделить на две большие группы - материалы, для которых наиболее существенна зависимость $\varepsilon(E_{\sim})$, и материалы, для которых наиболее существенна зависимость $\varepsilon(E_{=})$ при малых диэлектрических потерях. Материалы первой группы используются для вариконов, применяемых в диапазоне низких и радиочастот, а второй группы - для техники СВЧ [209].

3.6.1. Варикoнды для низких и радиочастот

Как следует из физических предпосылок, изложенных в п.2.1.1, наибольшая зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля будет достигнута в материале, в котором с наибольшей легкостью происходит переориентация доменов под воздействием поля, т.е. пороговая напряженность поля, приводящего к возникновению и движению зародышей новых доменов, достаточно мала для 180^{o} - переориентаций. Величина пороговой напряженности поля определяется формулой

$$E_{\delta} = \text{const}\,\frac{P_s^2}{(\varepsilon_x\varepsilon_y)^{1/4}\,T}\,, \qquad (3.32)$$

где ε_x, ε_y - диэлектрические проницаемости вдоль главных осей, перпендикулярных оси спонтанной поляризации [9].

Поэтому наиболее благоприятны для разработки нелинейной керамики составы, у которых относительно невелики спонтанная поляризация и объемная электрострикция [210], а фазовые переходы находятся в пределах рабочего интервала температур. В этой связи предпочтительны составы систем $BaTiO_3$-$BaSnO_3$ и $BaTiO_3$-$BaZrO_3$, у которых с увеличением содержания несегнетоэлектрической компоненты сближаются температуры фазовых переходов (рис.3.27, 3.30). В этом случае уменьшаются коэрцитивные поля, т.к. вблизи фазовых переходов доменная структура более податлива к воздействию электрических полей [11,211]. Важным фактором, определяющим характер зависимости $\varepsilon(E_{\sim})$, является микроструктура керамики. Для керамики, образованной крупными кристаллами (40 мкм и более) с хорошо развитой доменной структурой (см., например, рис.2.6), облегчаются условия переориентации доменов, что приводит к более резкой зависимости $\varepsilon(E)$. Крупнокристаллическую керамику можно получить при надлежащем режиме обжига и путем введения добавок, приводящих к росту кристаллов. На рис.3.105 приведены зависимости $\varepsilon(E_{\sim})$ для $BaTiO_3$ и нескольких материалов для нелинейных конденсаторов (этим материалам приписывают условное обозначение ВК). Видно, что для материала ВК-5 ε может

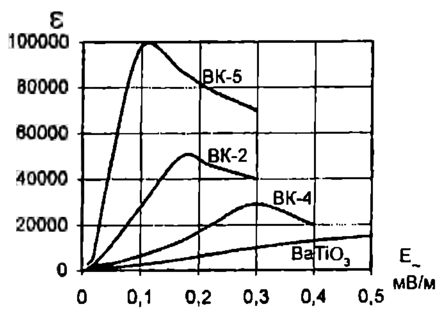


Рис. 3.105 Зависимость диэлектрической проницаемости материалов вариконов от напряженности переменного электрического поля (f=1000 Гц)

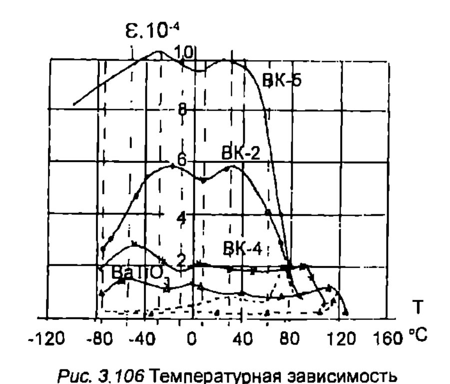


Рис. 3.106 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материалов варикондов в сильных полях (E ≥100 В/мм) - сплошные линии и в слабых полях (E=5 В/мм) - пунктирные линии. f=1000 Гц

достигать 100 000 [211]. Температурная характеристика материалов ВК при различных напряженностях переменного поля (f=1 кГц) показана на рис.3.106 [209]. Поскольку характеристика $\varepsilon(E_{\sim})$ связана с переориентацией доменов, имеется резко выраженная зависимость этой характеристики от частоты. Так, для одного из нелинейных материалов ВК-2 при частоте 50 Гц ε от начального значения до максимального увеличивается в 30 раз, а при частоте 0,3 МГц это изменение составляет 15 раз. При более высоких частотах полевые зависимости уменьшаются еще сильнее, однако они сохраняются вплоть до СВЧ [212].

Специфическими параметрами материалов "низкочастотных" варикондов являются: коэффициент нелинейности $K_{\sim}=\varepsilon_{м}/\varepsilon_{нач}$ и $E_{макс}$ - напряженность поля, при которой достигается максимальное значение $\varepsilon_{м}$. В табл.3.16 представлены характеристики нескольких материалов варикондов. Кристаллической основой этих материалов является твердый раствор $BaTiO_3$-$BaSnO_3$ [209].

Таблица 3.16

Характеристики некоторых "низкочастотных" материалов варикондов [212]

Материал	Температура т. Кюри, °С	$\varepsilon_{нач}$, 20°С, E=2-5 В/мм	$\varepsilon_{макс}$, 20°С, $E=E_{макс}$	$\varepsilon_{макс}$, 20°С, В/мм	$K_{\sim}$, 20°С, 50 Гц
$BaTiO_3$	120	1700 - 2000	6000 - 8000	600 - 800	1,5 - 2,0
ВК-2	75	2000 - 2500	40 000 - 50 000	120 - 150	min 8
ВК-4	105	1800 - 2000	20 000 - 35 000	250 - 300	min 8
ВК-5	75	2000 - 3000	80 000 - 100 000	80 - 100	min 20

"Низкочастотные" вариконды по конструкции представляют собой дисковые однослойные конденсаторы или конденсаторы-блоки из нескольких параллельно соединенных дисковых секций [213].

На основе варикондов могут быть созданы диэлектрические усилители, умножители частоты, генераторы импульсов и другие устройства [212, 214]. Наибольшее применение вариконды получили в качестве емкостных шунтов индуктивностей для искробезопасной аппаратуры в угольных шахтах и других объектах с повышенной взрывобезопасностью [215]. Принципиальная схема индуктивности с варикондовым шунтом приведена на рис.3.107. Подключение шунта из вариконда к катушке индуктивности с L=1-2 Гн, питаемой током 50 Гц, не ухудшает ее параметров. В момент разрыва электрической цепи при появлении экстратока, напряжение которого в 4-5 раз превосходит напряжение питания, емкость и tgδ такого шунта резко увеличиваются, а сопротивление шунта экстратоку падает.

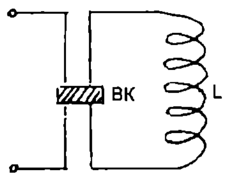


Рис. 3.107 Принципиальная схема индуктивности с варикондовым шунтом

3.6.2. СВЧ - варииконды

СВЧ-варииконды представляют собой управляемые электрическим полем емкостные элементы, в которых используется зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля при относительно малых значениях напряженности переменных полей СВЧ.

Специфическим параметром таких вариикондов является коэффициент нелинейности реверсивной диэлектрической проницаемости $K_{=}=\varepsilon_{нач.}/\varepsilon_{пред.}$, где $\varepsilon_{нач.}$ - диэлектрическая проницаемость при отсутствии постоянного поля (смещения), а $\varepsilon_{пред.}$ - диэлектрическая проницаемость при воздействии постоянного смещающего поля такой величины, при которой ε уже мало зависит от смещающего поля. В ряде случаев вводят коэффициент управляемости $K_{упр.}=\varepsilon_{нач.}/\varepsilon_{E=}$, т.е. отношение $\varepsilon_{нач.}$ к $\varepsilon_{E=}$ при определенном, заданном конкретными условиями применения, напряжении смещения.

Учитывая сферу применения, СВЧ-варииконды должны обладать малыми потерями, чего можно достичь в СВЧ диапазоне только в параэлектрической области. Как следует из сказанного в 2.1.1, для кристаллов типа титаната бария в параэлектрической области ε должна возрастать с увеличением постоянного поля, однако на практике наблюдается обратная картина [9,10,54]. Для монокристалла $BaTiO_3$ падающую зависимость ε от ($E_{=}$) при $T>T_C$ объясняют образованием вблизи электродов образца объемного заряда, "заполяризовывающего" приповерхностные слои, что приводит к уменьшению общей диэлектрической проницаемости.

Для некоторых твердых растворов на основе $BaTiO_3$ в параэлектрической области установлено, что при $T>T_C$ наблюдается мелкоточечная структура остаточных доменов. Площадь, занятая остаточными доменами, уменьшается по мере понижения T_C. Однако домены хорошо различимы при 20°С даже для образцов с $T_C\leq 0$°С (рис.3.108). Так, у твердого раствора $(Ba,Sr)TiO_3$ с T_C=-8°С (материал ВК-7) площадь, занятая доменами, составляет 1/3 от общей площади образца [21]. Поэтому падающая характеристика $\varepsilon(E_{=})$ в подобных составах обусловлена, по всей видимости, переориентацией остаточных доменов.

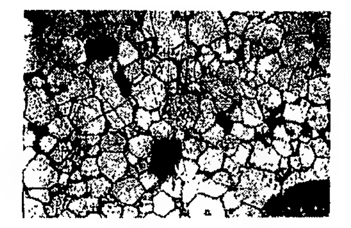


Рис. 3.108 Структура точечных доменов в параэлектрической области (материал ВК-7) при комнатной температуре

Для керамики ВК-7 в параэлектрической области не проявляется заметной дисперсии вплоть до инфракрасного диапазона длин волн. Тем не менее, в частотной зависимости $tg\delta$ наблюдается максимум, характерный для сегнетоэлектриков и вызванный, по-видимому, наличием остаточных доменов (рис.3.109). Коэффициент нелинейности $K_{=}$ материала ВК-7 составляет 2-2,5.

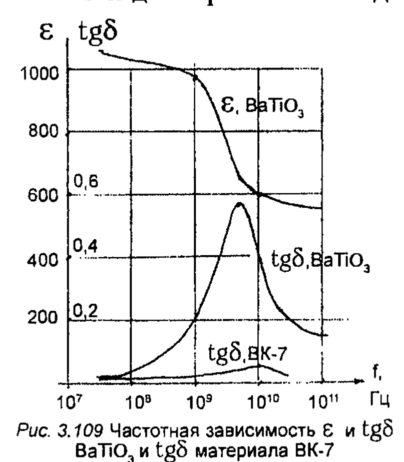


Рис. 3.109 Частотная зависимость ε и $tg\delta$ $BaTiO_3$ и $tg\delta$ материала ВК-7

Применение вариикондов в аппаратуре СВЧ вызывает необходимость выполнения конструкции емкостного элемента в виде тонкой пленки, с электродами, образующими структуру планарного конденсатора (рис.3.110). По одной из перспективных технологических схем для образования тонкой пленки материалов типа ВК-7 или близких к нему по составу на подложках из термически

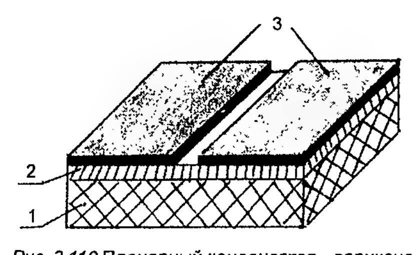


Рис. 3.110 Планарный конденсатор - вариконд. 1 - подложка, 2 - варикондовая пленка, 3 - электроды

стойкой керамики используется метод седиментации. Из тонкодисперсного порошка керамики приготовляется суспензия, осаждение частиц которой производится в центрифуге при ускорении до 2000g. В качестве подложки используется керамика с низким значением диэлектрической проницаемости, высокой термостойкостью и высокой теплопроводностью. Оптимальным оказалось использование подложек из MgO. Подложки с нанесенным слоем керамического порошка подвергаются обжигу, в результате которого образуется тонкая, механически прочная пленка материала варикондa, спеченная совместно с подложкой. Толщина пленок - от 2 до 30 мкм [21]. Такую пленку уже нельзя рассматривать как самостоятельную структуру вследствие физико-химического взаимодействия с подложкой и механических напряжений. В результате характеристики планарных конденсаторов на пленках отличаются от характеристик объемных образцов: значительно размывается фазовый переход (рис.3.111), снижается коэффициент нелинейности (рис.3.112). Однако, при надлежащей технологии удается получать $K_{=}$=1,5-2 и малые диэлектрические потери (рис.3.113), что делает пленочные вариконды перспективными для СВЧ- применений [216].

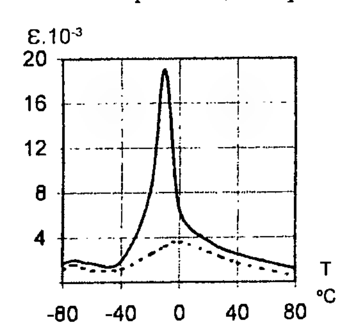


Рис. 3.111 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости объемного образца материала ВК-7 (сплошная линия) и пленочного образца на подложке MgO (пунктирная линия)

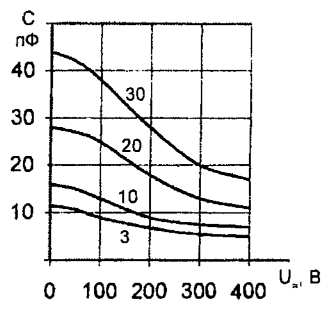


Рис. 3.112 Снижение коэффициента нелинейности образцов из материала ВК-7 на подложке MgO. Цифрами на кривых указана толщина пленки в мкм

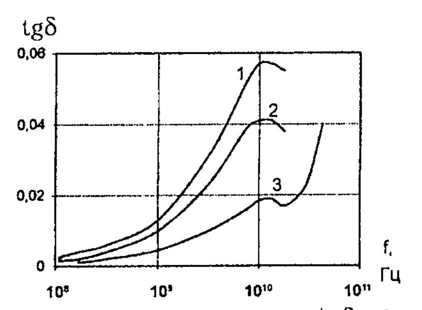


Рис. 3.113 Частотная зависимость tgδ образцов из материала ВК-7. 1 - объемный образец; 2 - планарный, толщина пленки 15 мкм; 3 - планарный, толщина пленки 2 мкм

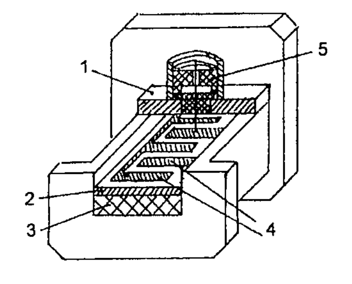


Рис. 3.114 Схема фазовращателя с применением пленочного варикондa

Одним из наиболее интересных устройств с использованием СВЧ-варикондов является фазовращатель. Принцип действия фазовращателей на сегнетоэлектрических пленках основан на зависимости замедления электромагнитной волны в волноводе от величины диэлектрической проницаемости пленки. Конструкция фазовращателя (рис.3.114) состоит из отрезка прямоугольного волновода 1, внутри которого расположена

фазосдвигающая структура, образованная подложкой из диэлектрика 3 с сегнетоэлектрической пленкой 2. На пленку нанесены металлические электроды 4, к которым прикладывается управляющее напряжение через отрезок четвертьволновой коаксиальной линии 5. При подведении управляющего напряжения к металлическим электродам диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрической пленки уменьшается, что приводит к изменению постоянной распространения, а значит, к изменению фазового набега проходящей волны [21].

Эффективность работы варикондов в СВЧ-устройствах определяется соотношением управляемости емкости и величины диэлектрических потерь

$$M = \frac{(K-1)^2}{K\,tg\delta_1\,tg\delta_2}, \qquad (3.33)$$

где K - коэффициент управляемости, $tg\delta_1$ и $tg\delta_2$ - потери активного элемента при отсутствии внешнего управляющего напряжения и при максимальном управляющем напряжении [217].

За последнее время число публикаций, посвященных применению сегнетоэлектриков в технике СВЧ, значительно возросло; отмечается, что их основное преимущество перед альтернативными техническими решениями заключается в более низкой стоимости [218-220].

3.7. Стекло, стеклокерамика и ситаллы для конденсаторов

Стекла как в виде прозрачных пленок, так и в виде порошков в настоящее время находят ограниченное применение в конденсаторостроении. Также ограничено применение в качестве конденсаторного диэлектрика стеклокерамических композиций, содержащих не менее 20-30%масс. легкоплавкого стекла, в основном вследствие низкой диэлектрической проницаемости этих веществ.

Сведения о составе конденсаторных стекол и стеклокерамики, а также о применении их в конденсаторах содержатся, например, в [221,222,224].

Следует отметить, что в зарубежной литературе стеклокерамикой (glass-ceramics) называют керамику, полученную регулируемой кристаллизацией стекла, отличающуюся мелкокристаллической, однородной структурой [223]. В отечественной научной и инженерной литературе такие вещества называются ситаллами. В настоящей работе мы принимаем российскую терминологию.

Ситаллами называют стеклокерамические материалы, получаемые в результате управляемой объемной кристаллизации стекла специального состава. Кристаллизация обычных стекол в случае их повторного нагревания представляет собой в значительной мере не поддающийся контролю процесс, начинающийся, как правило, с поверхности стекла. Кристаллы прорастают внутрь от поверхности в виде иголок, вырастают крупными и неоднородными. В ситаллах кристаллизация стекла происходит при его нагревании или облучении одновременно во всем объеме из распределенных по объему стекла центров кристаллизации, вводимых в его состав. В результате получают плотную, беспористую, мелкокристаллическую структуру, фазовый состав которой определяется исходным составом стекла [100,223]. Ситаллы широко применяются в электронной технике для изготовления подложек микросхем, изоляторов и других установочных деталей. Для таких ситаллов используют стекла, после кристаллизации которых образуются фазы с низкой диэлектрической проницаемостью.

Для получения ситаллов с высокой диэлектрической проницаемостью

необходима кристаллизация в них фаз типа титанатов, ниобатов и других соединений и твердых растворов, близких по составу к конденсаторной керамике.

Стекла такого состава должны содержать большое количество стеклообразователя, главным образом SiO_2 [225].

Впервые ситаллы с высокой диэлектрической проницаемостью были разработаны Г.П.Блохиной, ею же предложено их название - сиконды (ситаллы конденсаторные).

Наиболее значимыми для применения в конденсаторостроении являются ситаллы конденсаторные (сиконды) в системах сложных твердых растворов метаниобатов и титанатов свинца и щелочноземельных металлов с основным стеклообразующим оксидом SiO_2. Так, в системе $(Pb,Ba,Sr)Nb_2O_6$-$(Pb,Ba,Sr)TiO_3$-SiO_2-MgO при определенном соотношении компонентов имеется область, в которой образуются прозрачные стекла (рис.3.115). Кристаллизация некоторых из этих стекол происходит при их вторичной термообработке сразу во всем объеме, что обусловливает переход стекол в ситаллы.

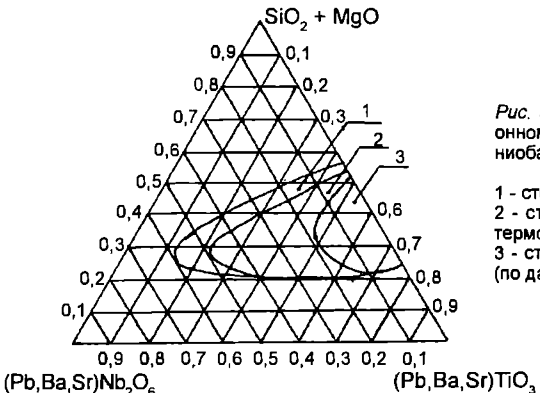


Рис. 3.115 Области стеклообразования в концентрационном треугольнике титанатов свинца, бария, стронция, ниобатов этих металлов и стеклообразователя - SiO_2.
Области на диаграмме:
1 - стекла, кристаллизующиеся при охлаждении,
2 - стекла, объемно кристаллизующиеся при вторичной термообработке,
3 - стекла, кристаллизующиеся при выливании из тигля (по данным Г.П.Блохиной)

Незакристаллизованные стекла имеют диэлектрическую проницаемость 25-28, $tg\delta=(4\text{-}10)\cdot10^{-4}$ и ТКЕ=$+(90\text{-}140)10^{-6}$ K^{-1}. При нагревании стекол до 770-800°С начинается их кристаллизация; вначале кристаллизуется метастабильная фаза - твердые растворы со структурой пирохлора. С появлением пирохлора диэлектрическая проницаемость стекол повышается до 50-100. При более высоких температурах происходит перекристаллизация стекол в структуру калиево-вольфрамовых бронз (КВБ) или перовскита, в зависимости от соотношения в твердом растворе титанатов и ниобатов [226].

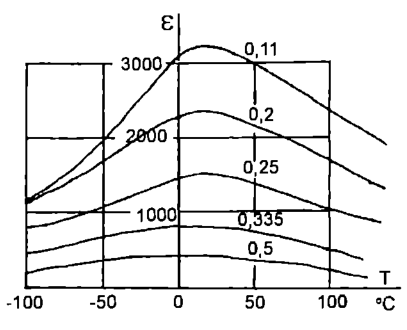


Рис. 3.116 Зависимость диэлектрической проницаемости сикондов в сечении 0,684 $(Pb_{0,25}Ba_{0,14}Sr_{0,61})_{1+x}(Nb_{1-x}Ti_x)O_3$. На кривых указана величина x. (По данным Г.П.Блохиной)

Так, по данным Г.П.Блохиной, в сикондах на основе системы $(Pb,Ba,Sr)(Nb_{1-x}Ti_x)O_3$ со стеклообразователем SiO_2-MgO при $x<0,16\text{-}0,2$ кристаллизуется твердый раствор со структурой тетрагональной модификации КВБ, а при $x>0,2$ - твердый раствор со структурой перовскита. В соответствии с этим изменяются электрические свойства сикондов (рис.3.116).

При температурах кристаллизации примерно до 900°С ситалл представляет собой матричную систему, в которой кристаллы окружены стеклом, а при более высоких температурах матричная система переходит в статистическую смесь однородных

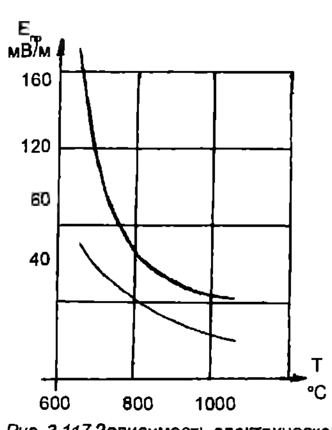


Рис. 3.117 Зависимость электрической прочности образцов сикондов двух составов от температуры их кристаллизации

мелких кристаллов со структурой КВБ или перовскита и остаточного стекла или продукта его кристаллизации кристобаллита, вытесненных при рекристаллизации в обособленные области. По мере роста температуры кристаллизации возрастает диэлектрическая проницаемость сикондов и уменьшается их электрическая прочность (рис.3.117). Тем не менее, при температуре кристаллизации 1000-1050°С $E_{пр}$ сикондов исключительно высока и превышает значения $E_{пр}$ керамики сходного состава в 5 и более раз [226]. Наиболее важным применением сикондов, полученных кристаллизацией прозрачного стекла, является изготовление однослойных высоковольтных конденсаторов.

Варка стекол для получения сикондов производится в платиновых или платинородиевых тиглях при температуре 1400°С. Сваренное стекло выливают в металлическую форму, имеющую конфигурацию высоковольтной заготовки с необходимой закраиной. Заготовки подвергаются отжигу, а затем кристаллизации при температуре 1000-1050°С. Характеристики одного из сикондовых материалов для высоковольтных конденсаторов: ε=450, $tg\delta=(16\text{-}20).10^{-4}$, $E_{пр}$~40 кВ/мм.

Применение сикондов для конденсаторов низкого напряжения требует получения тонких слоев стекла. Технология изготовления тонких слоев прозрачных стекол в области составов, описанных выше, очень сложна, поэтому предпочтительным является использование стеклянного порошка. Порошок стекла (гранулят) получают при выливании расплавленного стекла в сосуд с водой. После высушивания гранулят может быть размолот в тех же мельницах, что и керамические порошки, до удельной поверхности, соответствующей тому или иному методу оформления заготовок. В практически наиболее важном случае монолитных конденсаторов технология сикондовых изделий не отличается от керамических. Преимуществом сикондов, полученных из порошкового стекла, является сочетание их высокой электрической прочности и низких температур спекания порошков, как правило, совпадающих с температурами их кристаллизации.

Для сикондов с высокой диэлектрической проницаемостью, кристаллизующихся в структуре КВБ (рис.3.117), важную роль играет состав их стеклофазы. Диэлектрическую проницаемость сикондов можно повысить, если снизить температуру размягчения остаточной стеклофазы путем частичного замещения SiO_2 другими оксидами, например Al_2O_3, B_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, (рис.3.118). Увеличение диэлектрической проницаемости обусловлено интенсивной рекристаллизацией метаниобатов в области невысоких температур (от 960 до 1040°С) вследствие снижения вязкости стекла. При этом формируется достаточно однородная структура из совершенных анизотропных кристаллов, обеспечивающая сочетание высоких значений диэлектрической проницаемости и электрической прочности [227].

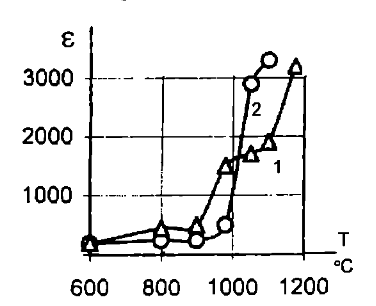


Рис. 3.118 Заависимость диэлектрической проницаемости ситалла, кристаллизующегося в структуре КВБ, от температуры кристаллизации: 1 - нелегированный ситалл с силикатной стеклофазой; 2 - легированный ситалл со свинцово-боро-силикатной стеклофазой

Самой эффективной областью применения порошковых сикондов являются высоковольтные монолитные конденсаторы. Несмотря на некоторую пористость заготовок, полученных спеканием порошка, электрическая прочность сикондов остается высокой. Повышенная электрическая прочность сикондов по сравнению с керамическими материалами обусловлена особенностями их структуры - мелкой кристаллизацией, прочной связью кристаллов со стекловидными прослойками, низкой пористостью и малым размером пор, наличием стеклофазы, пониженная вязкость которой способствует релаксации механических напряжений, возникающих в процессе кристаллизации сикондового стекла.

Представителем сикондовых материалов для высоковольтных монолитных конденсаторов является материал СНМК-1000, кристаллизующийся в структуре КВБ. Состав стеклофазы этого материала содержит, наряду с SiO_2, оксиды ниобия, титана, свинца, алюминия, обусловливающие ее пониженную вязкость. Благодаря этому температурный интервал спекания сиконда СНМК-1000 составляет 910-1000°С, а внутренние напряжения, возникающие вследствие полиморфных превращений продукта кристаллизации кварцевого стекла - кристобалита, - отсутствуют. Температурная характеристика материала представлена на рис.3.119. Электрическая прочность, определенная на пленочных образцах толщиной 320-350 мкм, составляет 24 кВ/мм; рабочая напряженность электрического поля - до 8 кВ/мм.

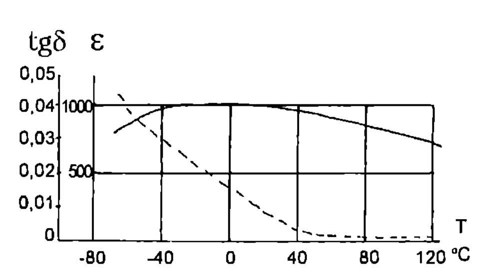


Рис. 3.119 Температурная зависимость ε (сплошная линия) и tgδ (пунктирная линия) материала СНМК

Большей диэлектрической проницаемостью обладает сиконд СЛ-2200, предпочтительная область применения которого - монолитные конденсаторы низкого напряжения. Зависимости ε и tgδ сиконда СЛ-2200 от температуры представлены на рис.3.120 [123]. Температура спекания - 1000°С.

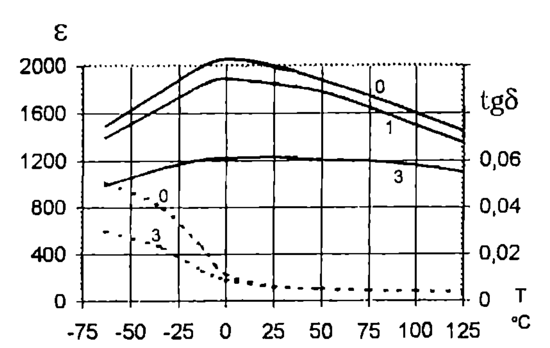


Рис. 3.120 Температурно-полевые характеристики материала СЛ-2200. Цифрами указана величина постоянного напряжения, кВ/мм

В целом ситаллы на основе титано-ниобатных систем являются интересными материалами для конденсаторостроения. Их общий недостаток - сложная технология варки стекла, связанная с использованием тиглей из платиновых сплавов.

4. КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

4.1. Керамические конденсаторы постоянной емкости низкого напряжения

Общие свойства электрических конденсаторов подробно описаны в монографии [1]. В настоящем разделе мы остановимся на свойствах отдельных базовых конструкций керамических конденсаторов.

4.1.1. Конденсаторы плоской конструкции

Эти наиболее широко распространенные керамические конденсаторы представлены дисковым и пластинчатым конструктивными вариантами (рис.4.1). Заготовка дискового конденсатора - керамический диск с нанесенными на торцевые поверхности металлическими электродами - серебряными, медными или никелевыми. Как правило, электроды нанесены с межэлектродным зазором (закраиной) по торцевой плоскости.

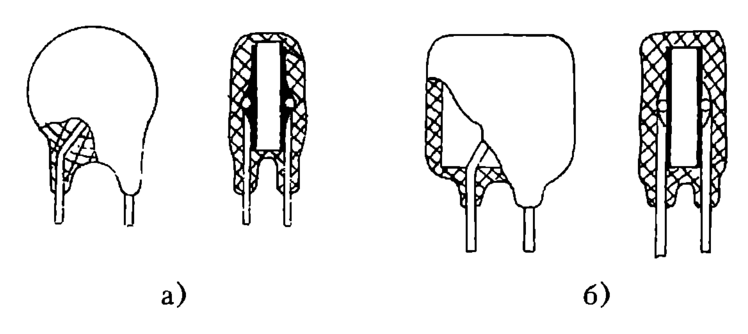


Рис. 4.1 Конструкция дискового (а) и пластинчатого (б) конденсаторов

Заготовка пластинчатого конденсатора представляет собой прямоугольную (квадратную) пластину, покрытую электродами без межэлектродного зазора по плоскости.

К электродам мягким свинцово-оловянным припоем припаяны медные или серебреные проволочные выводы. Заготовки с выводами покрыты влагозащитным компаундом, реже - влагозащитной эмалью. Емкость плоских конденсаторов низкого напряжения удобно рассчитывать по формулам, в которых учтены все коэффициенты:

$$C = \frac{\varepsilon D^2}{14{,}4\, h} \ [\text{пФ}] \quad \text{и} \quad C = \frac{\varepsilon S}{11{,}3\, h} \ [\text{пФ}] \qquad (4.1)$$

для дискового и пластинчатого конденсаторов соответственно (размеры в см).

Для конденсаторов малых емкостей необходимо учитывать возрастание емкости, обусловленное рассеянием электрического поля у краев электродов. Для этой цели обычно применяют ряд эмпирических формул [228]. В плоском конденсаторе, у которого площадь электрода совпадает с площадью диэлектрика, приращение емкости за счет рассеяния (краевая емкость) составляет

$$C = 1{,}5\,\frac{h}{D}\left[\ln\left(25\,\frac{D}{h}\right) - 1{,}305\right] [\text{пФ}]. \qquad (4.2)$$

Если край электрода не совпадает с краями диэлектрика, то для суммарной емкости с учетом емкости рассеяния применяют формулу

$$C = 0{,}0694 \frac{\varepsilon\,(D + kh)^2}{h} \quad [\text{пФ}] \qquad (4.3)$$

при k = 0,5.

Технологическая схема изготовления конденсаторов представлена на рис.4.2.

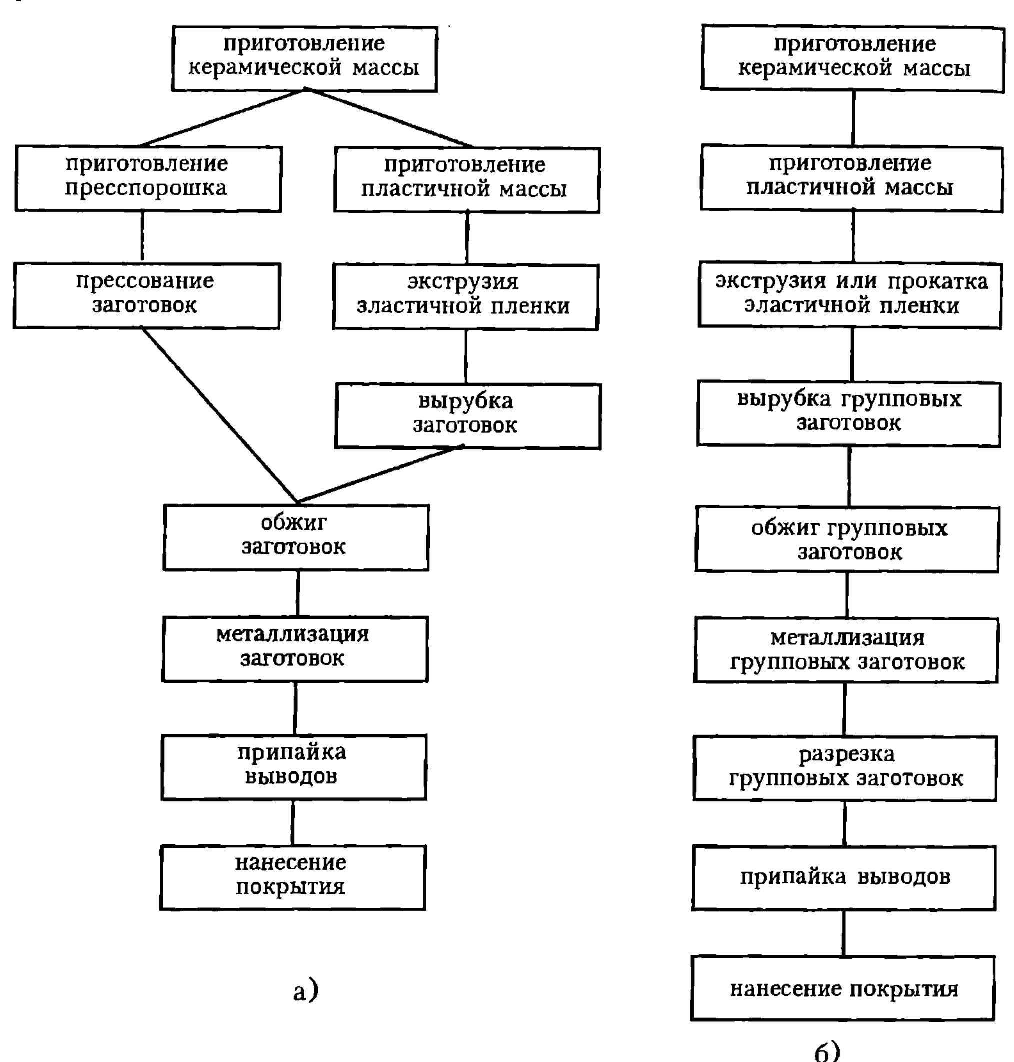


Рис. 4.2 Технологические схемы изготовления дисковых (а) и пластинчатых (б) конденсаторов

Заготовки дисковых конденсаторов получают методом прессования порошка или вырубкой из эластичной керамической пленки, полученной методом экструзии (протяжки пластичной массы через фильеру). После обжига заготовки покрывают серебряной пастой через сетчатый трафарет с последующим вжиганием никелем, осаждаемым химически, или медью, наносимой посредством магнетронного распыления.

Заготовки пластинчатых конденсаторов получают следующим образом. Из эластичной керамической пленки, изготовленной путем прокатки на вальцах или путем экструзии, вырубают квадратные заготовки большой площади с размером после обжига 30 х 30 мм. Обожженные заготовки металлизируют серебром путем погружения в серебряную пасту и последующего вжигания

или никелем, осаждаемым химически. Металлизированные пластины складывают в стопку и разрезают алмазным кругом на квадратные конденсаторные заготовки (рис.4.3). Благодаря такой технологии заготовки пластинчатых конденсаторов не имеют закраин металлизации. Дальнейшие операции - те же, что и для дисковых конденсаторов.

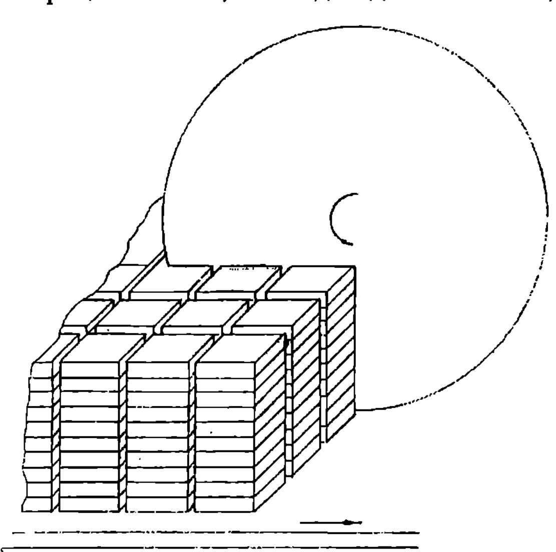


Рис. 4.3 **Схема разрезки групповых заготовок пластинчатых конденсаторов на отдельные заготовки**

В серийном производстве весь технологический процесс механизирован и автоматизирован, поэтому дисковые и пластинчатые конденсаторы относятся к числу наиболее дешевых радиодеталей.

Диаметр дисковых конденсаторов обычно от 3 до 15 мм, размер пластинчатых конденсаторов - от 4 х 4 до 14 х 14 мм. Толщина конденсаторной заготовки ограничена размером 0,2 мм. Более тонкие заготовки имеют слишком малую механическую прочность, что создает трудности как в производстве, так и в применении конденсаторов. Поэтому удельная емкость их невелика - до 0,1 мкФ/$см^3$ (без учета конденсаторов 3 типа, выпускаемых в виде дисковых). С учетом конденсаторов 3 типа удельная емкость достигает 0,8 - 0,9 мкФ/$см^3$. Диапазон емкостей, охватываемый конденсаторами 1 и 2 типов, - от 1 пФ до 0,1 мкФ.

4.1.2. Трубчатые конденсаторы

Трубчатые конденсаторы представляют собой цилиндрические конденсаторы, заготовка которых имеет вид керамической трубочки с серебряными электродами, нанесенными на внутреннюю и наружную цилиндрические поверхности. К электродам припаивают выводы свинцово-оловянным припоем. Заготовки с выводами покрываются, как правило, влагозащитной эмалью (рис.4.4).

Емкость конденсаторов определяется по формуле [228]:

$$C = 0{,}241 \frac{\varepsilon \ell}{\ell g \dfrac{D_2}{D_1}} \ [\text{пФ}] \qquad (4.4)$$

(размеры в см). Здесь ℓ - длина трубки, перекрываемая электродами, D_2 и D_1 - наружный и внутренний диаметры трубки.

Для конденсаторов малой емкости также нужно учитывать емкость

рассеяния. Если край электрода не совпадает с краями диэлектрика, т.е. имеется закраина (почти у всех видов трубчатых конденсаторов), суммарная емкость определяется по формуле [228]:

$$C = 0{,}241 \frac{\varepsilon (\ell + kh)}{\ell g \dfrac{D_2}{D_1}} \quad [\text{пФ}], \qquad (4.5)$$

где k = 0,5. Технологическая схема изготовления конденсаторов следующая. Заготовки оформляются путем протяжки пластичной массы (экструзии) через мундштук (фильеру специальной формы). Протянутые трубки длиной 50 - 70 см подсушивают на воздухе и в сушильном шкафу, после чего разрезают на отдельные заготовки абразивным кругом. Нарезанные заготовки обжигают, устанавливая их на огнеупорные подставки в вертикальном положении. Иногда проводят обжиг длинных трубок в подвешенном состоянии, для чего их забирают в шамотные крышки. Обожженные трубки разрезают на заготовки абразивным кругом [5]. Заготовки металлизируют серебряной пастой с помощью специальных ершиков и вжигают электрод, затем производят припайку выводов и покрытие влагостойкой эмалью.

В некоторых случаях применяют заготовки в виде трубочек с донышками (рис.4.7б). При этом несколько возрастает удельная емкость конденсаторов. Такие заготовки получают методом горячего литья под давлением.

Определенный интерес представляют миниатюрные трубчатые конденсаторы - чипы с колпачковыми выводами, конструктивно выполненные по образцу постоянных непроволочных резисторов милливаттного диапазона (рис.4.7в) [229], в иностранной технической периодике их называют MELF (аббревиатура Metal Electrodes Face - bonding, или конденсаторы с металлическими электродами для поверхностного монтажа). Заготовки MELF-конденсаторов получают по технологии оснований резисторов [5].

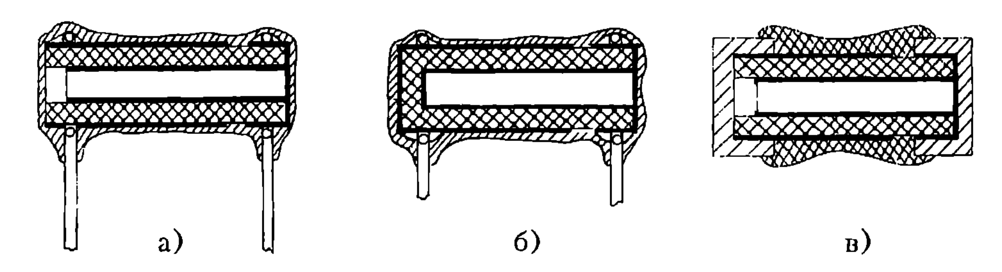


Рис. 4.4 Схема конструкции трубчатых низковольтных конденсаторов.
а) обычная конструкция; б) на основе трубки с донышком; в) конденсатор типа MELF

Длина трубчатых конденсаторов, как правило, не превышает 30 мм, диаметр для наиболее массовых серий - 3-7 мм (для MELF длина 5,9 мм, ⌀ 2,3 мм). Диапазон емкостей, перекрываемых трубчатыми конденсаторами низкого напряжения, составляет 1-15 000 пФ, удельная емкость 0,1 мкФ/см^3. Так же, как и для плоских конденсаторов, для трубчатых конденсаторов фактором, ограничивающим рост их удельной емкости, является толщина стенки трубки, которая по соображениям механической прочности керамики не может быть менее 0,2 -0,15 мм. В 60 - 70 -х гг. трубчатые конденсаторы были самыми массовыми и дешевыми изделиями, однако развитие

микроэлектроники сделало их неудобными для применения в современных узлах РЭА. В настоящее время применение трубчатых конденсаторов ограничено.

4.1.3. Секционные конденсаторы

Секционными принято называть керамические конденсаторы, состоящие из отдельных пластин (секций), составляющих одно целое с керамическим основанием (рис.4.5). Преимуществом таких конденсаторов является многослойная конструкция, позволяющая увеличить удельную емкость. Емкость секционного конденсатора равна $C=C_1N$, где C_1 - емкость одной секции, определяемая по формуле (4.1), а N - число параллельно соединенных пластин-секций [230, 231].

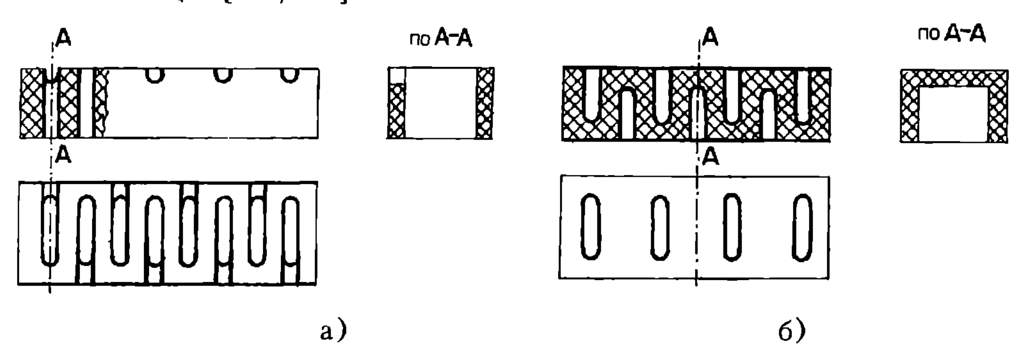


Рис. 4.5 Схема конструкции секционных конденсаторов.
а) со сквозными пазами; б) с глухими пазами

Заготовки получают методом горячего литья под давлением.

После обжига заготовки металлизируют путем погружения в жидкую серебряную пасту; процесс проводят под вакуумом для обеспечения надежной металлизации узких пазов заготовок. Поскольку при таком способе металлизации заготовка покрывается серебром сплошь, после вжигания серебряной пасты заготовку шлифуют, снимая таким образом серебро на местах межэлектродных зазоров. Например, в заготовке (рис.4.5а) удаляют серебро с межэлектродного промежутка, шлифуя четыре боковые грани. В заготовке со сквозными пазами (рис.4.5б) серебро сошлифовывают с верхней и нижней поверхностей корпуса, а также с двух узких боковых граней его. Электроды, нанесенные на поверхности отдельных пластин, соединены с наружными электродами, находящимися на широких гранях корпуса, с помощью выводных каналов. После шлифовки к заготовкам припаивают проволочные выводы и наносят на заготовки влагозащитное покрытие.

Размеры секционных конденсаторов не превышают 10х6х4 мм. Диапазон емкостей, перекрываемый ими, составляет 10 пФ - 0,1 мкФ, удельная емкость 0,5 мкФ/см^3, т.е. примерно в 5 раз выше, чем для однослойных конденсаторов.

Ввиду того, что пластины-секции конденсаторов составляют единое целое с керамическим каркасом конденсатора, эта конструкция дает возможность применять более тонкие пластины - до 0,1 мм. Ограничение по толщине пластин наступает вследствие трудности бездефектной заливки шликером тонких, 0,15 - 0,2 мм, пазов литейной формы. Ограничение толщины пластин, а также неизбежные воздушные зазоры между пластинами приводят к невозможности дальнейшего повышения удельных емкостей.

Разработка многослойных монолитных конденсаторов, имеющих значительно большие возможности повышения характеристик, привела к почти полному вытеснению ими секционных конденсаторов из сферы потребления и производства.

4.1.4. Монолитные конденсаторы

4.1.4.1. Конструкция монолитных конденсаторов

В конструкции монолитного конденсатора конденсаторная секция, называемая иногда монолитным пакетом, представляет собой плотно спеченный пакет из чередующихся слоев керамического диэлектрика и металлического электрода. Электроды соединены между собой так, что отдельные слои (пластины) конденсаторной секции включены параллельно (рис.4.6).

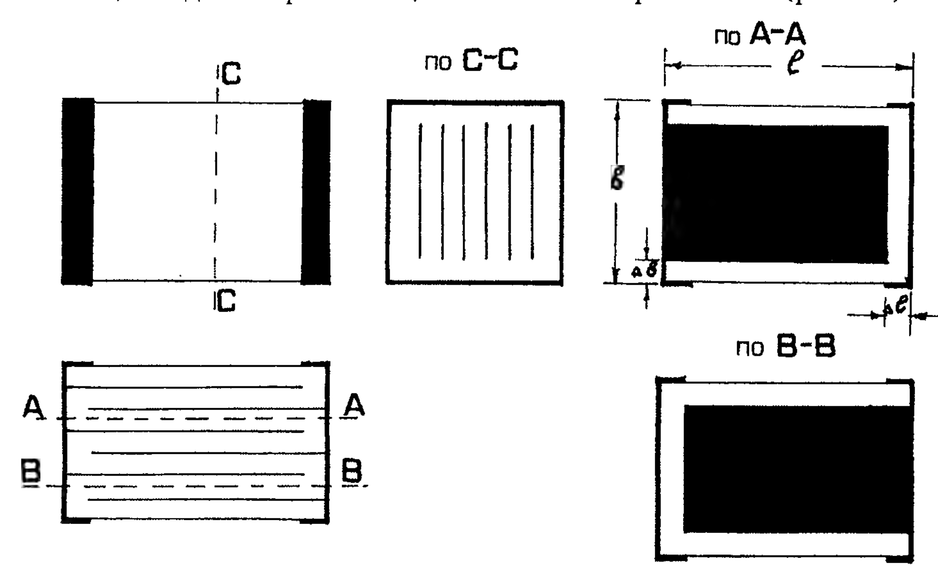


Рис. 4.6 Конструкция монолитного пакета

Многослойная монолитная конструкция является самой перспективной конструкцией керамических конденсаторов низкого напряжения. Она позволила снять ограничения по толщине диэлектрика, присущие другим конструкциям вследствие недостаточной механической прочности керамики в тонких слоях, расширить пределы толщин диэлектрика на 2 порядка, увеличить количество параллельно соединенных пластин до нескольких десятков. Благодаря появлению монолитных конденсаторов диапазон номинальных емкостей керамических конденсаторов возрос более чем в 100 раз, а их удельная емкость - на несколько порядков.

Физико-химическая идея монолитного конденсатора заключается в совместном спекании керамики с металлическим электродом.

Емкость секции определяется как $C=C_1N$, где N - число рабочих слоев диэлектрика, а C_1 - емкость каждого слоя, считая их одинаковыми. В соответствии с чертежом (рис.4.6) емкость одного слоя (пластин) равна (исходя из общей формулы (4.1)):

$$C_1 = \frac{\varepsilon\,(\ell - 2\Delta\ell)\,(b - 2\Delta b)}{11{,}3\,h}\,. \qquad (4.6)$$

Межэлектродные зазоры по плоскости ℓ и b составляют 100-200 мкм, их назначение - увеличить электрическую прочность конструкции.

Размеры монолитного пакета (они же являются габаритными размерами монолитного конденсатора - чипа) стандартизованы МЭК. Предпочтительными являются ℓxb =1,6 x 0,8; 2 x 1,25; 3,2 x 1,6; 4,5 x 3,2; 5,7 x 5,0 мм. Для монолитных пакетов большего размера приняты габариты ℓxb = 8 x 6; 10 x 8; 12 x 10 мм. В последнее время получает распространение и размер 1,0 x 0,5 мм

и менее. В реальных конструкциях конденсаторов не все слои диэлектрика являются одинаковыми по толщине. С целью достижения заданной емкости в одном из предпочтительных габаритов пакета и с целью повышения механической прочности пакета закладывают ряд нерабочих (не покрытых электродом), "холостых" слоев керамической пленки (рис.4.7).

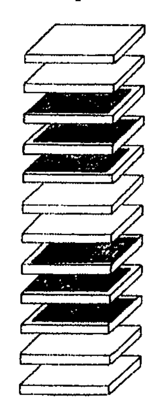


Рис. 4.7 Примерная схема сборки монолитного конденсатора

Совокупность и порядок расположения рабочих и холостых слоев принято называть схемой сборки пакета: она учитывается в автоматических линиях сборки пакетов в производстве.

Толщина рабочих слоев диэлектрика зависит от номинального напряжения конденсатора и от характеристик выбранного керамического материала. Минимально возможная толщина диэлектрика каждого слоя определяется технологическими соображениями. Принятые в настоящее время варианты технологии изготовления керамических пленок дают возможность получать монолитные конденсаторы с толщиной слоев диэлектрика от 250 до 6 мкм; имеются разработки конденсаторов с толщиной слоев 3 мкм [232].

В качестве материала электродов монолитных конденсаторов применяются палладий, платина, платино-палладиевые сплавы, сплавы палладий-серебро. Ранее применялись также сплавы тройной системы Pd-Pt-Au. Возможность и условия применения в качестве материала электродов неблагородных металлов изложены в п.3.4.

Самыми распространенными материалами электродов являются палладий и его сплавы с серебром. Применение палладия и сплавов, богатых палладием, имеет некоторые ограничения.

Первое из них связано с невозможностью применения палладиевых электродов в конденсаторах на основе висмутсодержащих керамических материалов. Причиной этого является окисление палладия с образованием оксида PdO при температурах 400-850° С [233]. PdO реагирует с содержащимся в составе керамического материала оксидом висмута с образованием соединения $PdBi_2O_4$, которое вызывает механическое разрушение монолитного пакета еще до его полного спекания. В отсутствие Bi_2O_3 оксид PdO при температурах выше 850° С диссоциирует до образования чистого Pd, не вызывая разрушения конденсатора. С учетом изложенного, в качестве материала электрода конденсаторов с диэлектриком из висмутсодержащей керамики в случае относительно высокой температуры спекания керамики применяют платину или сплав платина/палладий при соотношении компонентов не менее 60/40 % масс., а в случае низкой температуры спекания - сплав Ag/Pd с соотношением компонентов не менее 70/30 % масс.

Вторым фактором, ограничивающим применение палладия, является невозможность эксплуатации палладийсодержащих конденсаторов в среде, содержащей водород в количествах, превышающих его концентрацию в атмосфере. Газообразный водород может выделяться и накапливаться в некоторых герметизированных узлах РЭА при медленном разложении органических веществ или, например, из гальванических покрытий внутри экранированных колебательных контуров. Палладий имеет высокую окклюзионную способность по отношению к водороду. При комнатной температуре один объем палладия в состоянии абсорбировать свыше 1000 объемов водорода. При повышении температуры абсорбция уменьшается

(рис.4.8). Соединение водорода с палладием при незначительном количестве водорода (ат H / ат Pd < 0,2) образует так называемую α-фазу с параметром решетки, близким к параметру решетки чистого Pd. При дальнейшем увеличении содержания водорода (H / Pd=0,5-0,6 и выше) происходит расширение кристаллической решетки, образуется фаза иной структуры (β-фаза), хотя тип решетки сохраняется [234].

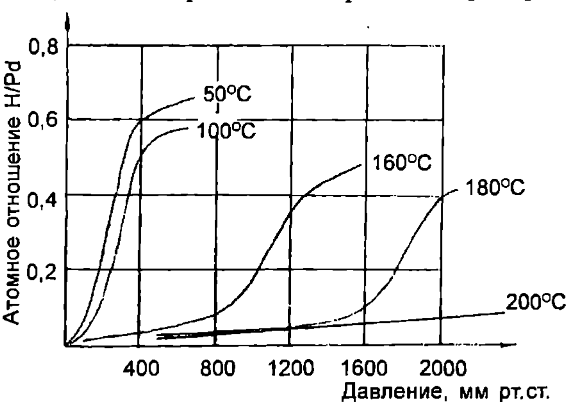


Рис. 4.8 Изотермы абсорбции водорода палладием в зависимости от давления

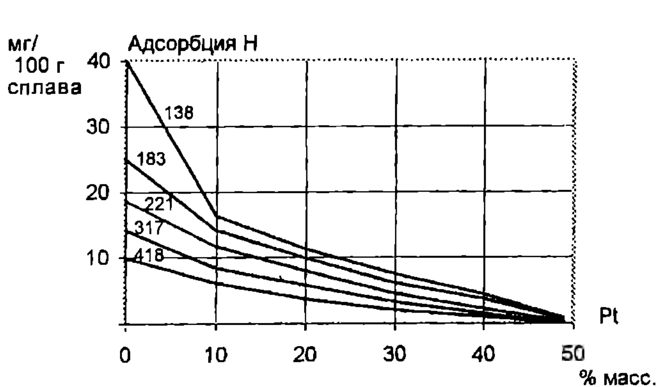


Рис. 4.9 Растворимость водорода в сплавах палладий-платина. Цифрами на кривых указана температура °С

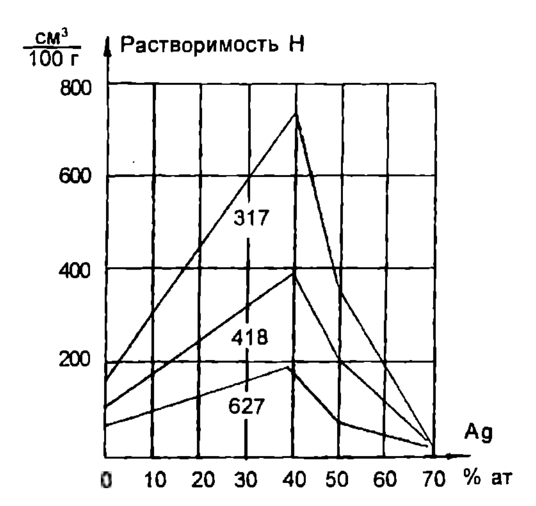


Рис. 4.10 Растворимость водорода в сплавах палладий-серебро. Цифрами на кривых указана температура °С

Расширение палладия, абсорбировавшего водород, вызывает отслоение металла от керамики и тем самым разрушение конденсаторов при их эксплуатации в водородсодержащей среде.

Для создания водородоустойчивых конденсаторов необходимо использовать электроды из платины или платино-палладиевого сплава с соотношением Pt / Pd > 60:40 при относительно высоких температурах спекания керамики и из серебропалладиевого сплава с соотношением Ag / Pd>70:30 при температурах спекания ниже 1150 °С. Сплавы указанных составов не абсорбируют водород (рис.4.9, 4.10).

Контактный узел монолитных конденсаторов - "чипов" играет роль не только перемычки, замыкающей накоротко электроды одинаковой полярности, но и контактной площадки, за которую осуществляется присоединение конденсатора на монтажную плату РЭА. В этой связи контактное покрытие конденсатора должно выдерживать операции облуживания и пайки

на плату (иногда - несколько паек). Для покрытия контактной площадки применяется серебро, в некоторых случаях с незначительной (~10%) добавкой палладия. Толщина слоя выбирается такой, чтобы обеспечить облуживание и пайку без его заметного растворения. Контактные покрытия в большинстве случаев подвергаются горячему облуживанию оловянно-свинцовым припоем, и поставка конденсаторов производится в облуженном состоянии. С целью предотвращения поверхностной миграции серебра при эксплуатации конденсаторов под воздействием электрического напряжения контактную площадку поверх слоя серебра или сплава серебро-палладий покрывают гальванически слоем никеля, который может быть облужен [235].

4.1.4.2. Диэлектрические потери монолитных конденсаторов

Значение $tg\delta$ конденсаторов определяется как $tg\delta = tg\delta_д + tg\delta_м$, где $tg\delta_д$ - составляющая угла диэлектрических потерь за счет потерь в диэлектрике, а $tg\delta_м$ - составляющая угла диэлектрических потерь за счет потерь в электродах. Обратим внимание на составляющую потерь за счет сопротивления в электродах многослойного конденсатора. Из простых соображений формулу для $tg\delta_м$, получим в виде:

$$tg\delta_м = 4\pi f\rho \frac{(\Delta\ell + \ell/3)(\ell - 2\Delta\ell)\varepsilon\,(2n - 3)}{11{,}3\, d_0 h(n - 1)}, \qquad (4.7)$$

где ρ - удельное сопротивление материала электродов,
ℓ - длина электрода в направлении растекания тока,
$\Delta\ell$ - размер закраины в том же направлении,
d_0 - толщина электрода,
h - толщина слоя диэлектрика,
n - число электродов.

Рассчитаем по формуле (4.7) значение $tg\delta_м$ для конденсатора с ℓ = 4 мм, d_0 = 4 мкм, h = 16 мкм, n = 40, ε = 100 и f = 10 МГц при использовании разных материалов электрода (табл.4.1).

Таблица 4.1

Диэлектрические потери в электродах монолитных конденсаторов

Материал электрода	Удельное сопротивление материала электрода, мкОм.м		$tg\delta_м$ конденсаторов	
			однослойного (n=2)	монолитного
Ag	0,016	[236]	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$	-
Au	0,022	[236]	$0{,}20 \cdot 10^{-4}$	-
Pt	0,105	[236]	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}97 \cdot 10^{-4}$
Pd	0,108	[236]	$0{,}99 \cdot 10^{-4}$	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$
Pd/Ag=70/30	0,330	[236]	$3{,}03 \cdot 10^{-4}$	$5{,}96 \cdot 10^{-4}$
Pd/Ag=20/80	0,102	[236]	$0{,}94 \cdot 10^{-4}$	$1{,}85 \cdot 10^{-4}$
Cu	0,017	[237]	$0{,}15 \cdot 10^{-4}$	-
Ni	0,070	[238]	$0{,}61 \cdot 10^{-4}$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$

Составляющая $tg\delta_м$, имеющая значение для однослойных конденсаторов только при очень высоких частотах, для монолитных конденсаторов может быть равной или даже превышать $tg\delta$ высокочастотных керамических

материалов (в диапазоне радиочастот), причем вклад $tg\delta_м$ будет вырастать по мере увеличения диэлектрической проницаемости керамики и уменьшения толщины слоя диэлектрика. Причиной относительно высокого вклада $tg\delta_м$ в общие диэлектрические потери монолитных конденсаторов является главным образом использование металлов электрода с повышенными значениями удельного сопротивления.

4.1.4.3. Особенности конденсаторов СВЧ-диапазона

Монолитные конденсаторы - чипы широко применяются как емкостные элементы в полосковых схемах СВЧ при частотах $f<f_{рез.}$ и как разделительные элементы в более широком диапазоне частот, включая и $f>f_{рез.}$. В последнем случае реактивность конденсаторов носит индуктивный характер. Необходимым условием того, чтобы монолитный конденсатор был сосредоточенным элементом электрической цепи, является эквипотенциальность его электродов. Эквипотенциальность электродов достигается при их размере в направлении распространения электромагнитной волны не более, чем

$$\ell \leq \frac{\lambda_д}{10}, \qquad (4.8)$$

где λ -длина волны в диэлектрике конденсатора. Так, для конденсатора с диэлектриком из керамики ТЛ/-75 условие (4.8) выполняется на частоте 1 ГГц при $\ell<4$ мм.

Для СВЧ-конденсаторов, как правило, используют в качестве основного параметра не $tg\delta$, а добротность Q. Важное значение имеет эквивалентное последовательное сопротивление конденсаторов (ЭПС) [239], которое определяется как

$$r_{экв} = \frac{tg\delta_м}{\omega C} = 2\rho\frac{2n-3}{(n-1)^2}\cdot\frac{(\Delta\ell + \ell_0/3)}{bd_0}, \qquad (4.9)$$

считая, что основной вклад в $tg\delta$ вносят потери в электродах. ЭПС конденсаторов само зависит от частоты вследствие скин-эффекта.

Известно, что глубина проникновения электромагнитного поля в металл определяется [228]:

$$\delta = k\sqrt{\frac{\rho}{\mu f}}. \qquad (4.10)$$

Для немагнитных материалов электрода $\mu=4\pi.10^{-9}$ Гн/см; коэффициент k можно считать равным 0,56, если ρ – в Ом.см, f - в Гц, а δ - в см. Применение в качестве электродов монолитных конденсаторов металлов и сплавов, перечисленных в табл. 4.1, приводит к величине скин-слоя при частотах 3 - 5 ГГц, равной 2 - 3 мкм [240]. Из (4.7), (4.9), (4.10) следует, что $Q \sim f^{-3/2}$, что подтверждается практически.

С учетом того, что толщина электродов конденсаторов составляет 4-6 мкм, зависимость добротности от шероховатости керамики, прилегающей к внутренним электродам и не превышающей, как правило, 1 мкм, незначительна; при уменьшении толщины электрода она может возрастать.

Частотные зависимости добротности конденсаторов показаны на рис. 4.11, зависимость ЭПС от номинальной емкости - на рис. 4.12.

ЭПС монолитных конденсаторов определяется также конструкцией и взаимным расположением электродов, т.е. схемой сборки конденсатора. Заметим, что формула (4.9) выведена из следующих соображений [1, 228], рис. 4.13.

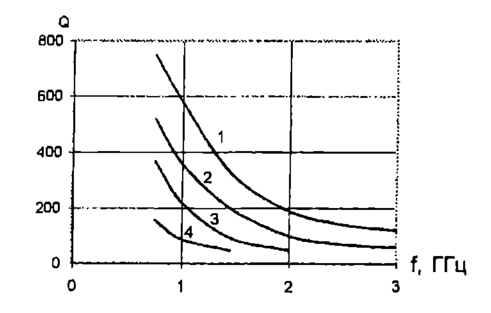


Рис. 4.11 Частотная зависимость добротности монолитных конденсаторов. 1 - 1,48 пФ; 2 - 4 пФ; 3 - 7 пФ; 4 - 16,08 пФ

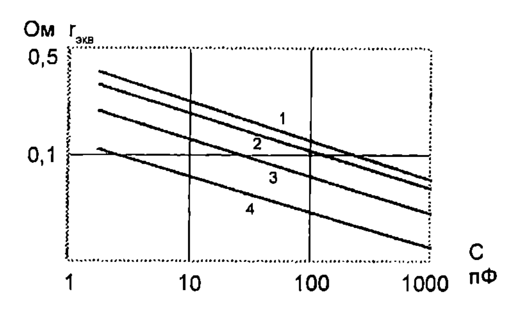


Рис. 4.12 Зависимость эквивалентного последовательного сопротивления монолитных конденсаторов от их емкости. 1 - 1300 МГц; 2 - 900 МГц; 3 - 300 МГц; 4 - 100 МГц

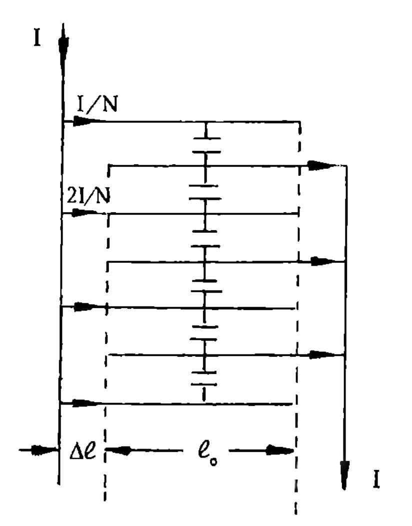


Рис. 4.13 Схема протекания тока через электроды монолитного конденсатора

Монолитный конденсатор состоит из N параллельно соединенных емкостей, на каждую из которых приходится 1/N полного тока I, проходящего через конденсатор. По каждой из крайних обкладок ток подводится только к одной из элементарных емкостей; таких обкладок будет две. По каждой из остальных обкладок должен подводиться ток к двум элементарным емкостям, т.е. в обкладку будет входить ток 2 I/N. В каждой обкладке ток проходит закраину $\Delta\ell$, не изменяясь по величине, а затем на длине ℓ_0 спадает до нуля. Окончательный расчет полных потерь в обкладках с учетом растекания тока по обкладкам [1, 228] дает формулу (4.9), которая приводится к формуле ЭПС для однослойного конденсатора без закраин, полагая $\Delta\ell=0$ и n=2.

$$r_{экв} = \frac{2}{3} \rho \frac{\ell}{bd_0} . \tag{4.11}$$

В ряде случаев реализуются другие схемы сборки конденсаторов (рис. 4.14). Система "сдвоенных" электродов (рис. 4.14 а) позволяет уменьшить ток, протекающий через каждую из обкладок, до значения I/N и тем самым снизить ЭПС и повысить значения допускаемой реактивной мощности. Для этой схемы сборки ЭПС равно

$$r_{экв} = 2 \frac{1}{n - 1} \rho \frac{\Delta\ell + \ell_0/3}{bd_0} . \tag{4.12}$$

Легко убедиться, что $r_{экв.}$ при сдвоенной сборке меньше, чем при обычной. Для конденсаторов малых емкостей (0,47 - 10 пФ) и высоковольтных монолитных конденсаторов часто применяют сборку с "плавающими" электродами (рис. 4.14 б). Для высоковольтных конденсаторов "плавающие" электроды применяют с целью повышения однородности электрического поля вблизи краев электродов. Если при "обычной" сборке конденсаторов (рис. 4.13) по закраине протекает максимальный ток, то для сборки с

"плавающими" электродами по закраине протекает ток, близкий к нулю, т.к. она расположена во внутренней части конденсатора. Поэтому, согласно формуле (4.9), ЭПС уменьшается за счет l=0. Наибольший эффект дает совмещение "сдвоенной" сборки и сборки с "плавающими" электродами, как это можно видеть из табл. 4.2.

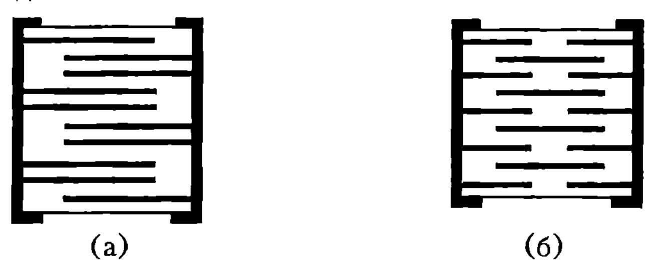


Рис.4.14 **Схемы сборки монолитного конденсатора со "сдаоенными" (а) и "плавающими" (б) электродами**

Таблица 4.2

Характеристики монолитных конденсаторов при разных схемах сборки (по данным В.П.Смирнова)

Конструкция электродов и схема сборки	$tg\delta$ 10^4, 1 МГц	$P_{р.доп.}$, ВАр, 9 МГц	ЭПС, Ом, 750МГц
Обычная сборка, рис. 4.6	2	102	0,105
"Сдвоенная" сборка, рис. 4.14 "а"	1,5	135	0,055
Сборка с "плавающим" электродом, рис. 4.14 "б"	1,5	142	0,045
Сдвоенная сборка с "плавающим" электродом	1	180	0,025

П р и м е ч а н и е : толщина диэлектрика, электродов и число слоев диэлектрика для всех сборок одинаковы.

Естественно, при "сдвоенной" сборке и сборке с "плавающим" электродом уменьшается удельная емкость конденсаторов, поэтому их применяют только в технически обоснованных случаях.

При работе конденсаторов в мощных модулях СВЧ-устройств необходимо дополнительно учитывать, что прохождение через конденсатор электромагнитной энергии сопровождается выделением в нем тепла. В соответствии с формулой (2.39) перегрев конденсатора составляет

$$\Delta T = \frac{U^2 \omega C tg\delta}{\lambda S} \qquad (4.13)$$

или, в более общем случае,

$$\Delta T = P_a \cdot R_T \,, \qquad (4.14)$$

где P_a - мощность, рассеиваемая в конденсаторе, а R_T - тепловое сопротивление.

В формуле (4.13) указано не действующее значение напряжения, а амплитудное $U_{амп.} = U\sqrt{2}$, поскольку ниже пойдет речь о номинальном напряжении конденсатора. Допустимая мощность рассеяния определяется, таким образом, допустимым перегревом конденсатора ΔT :

$$P_{а\,доп} = \frac{\Delta T_{доп}}{R_T}. \qquad (4.15)$$

На относительно низких частотах напряжение на конденсаторе будем считать равным номинальному значению $U_{ном.}$. При повышении частоты мощность, рассеиваемая в конденсаторе, растет, и при достижении некоей граничной частоты

$$f_{гр} = \frac{P_{а\,доп}}{\pi U^2_{ном} C\, tg\delta} \qquad (4.16)$$

на конденсаторе выделяется допустимая мощность рассеяния. При дальнейшем увеличении частоты, для того чтобы избежать перегрева выше $\Delta T_{доп}$, нужно снижать напряжение на конденсаторе по закону

$$U = \sqrt{\frac{P_{а\,доп}}{\pi f C\, tg\delta}}. \qquad (4.17)$$

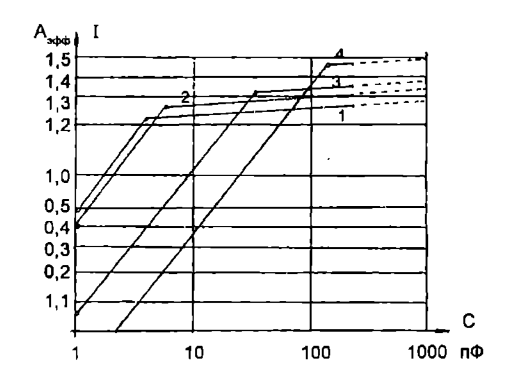
Соответственно ток через конденсатор при $f < f_{гр}$ определяется по формуле

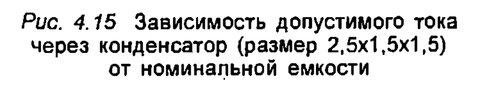
$$I_{эфф} = U_{ном}\sqrt{2\pi f C}, \qquad (4.18)$$

а для $f > f_{гр}$

$$I_{эфф} = \sqrt{\frac{P_{а\,доп}}{r_{экв}}}. \qquad (4.19)$$

Зависимости допустимого тока через конденсатор от номинального значения емкости представлены на рис. 4.15, а на рис. 4.16 показаны зависимости допустимой реактивной мощности от $C_{ном}$ при фиксированных частотах [241]. Заметим, что исходя из формул (4.13), (4.14) и рис. 4.15 величина теплового сопротивления конденсаторов мало зависит от значения их емкости, а определяется габаритами, т.е. условиями теплоотдачи. При анализе данных рис. 4.15 и 4.16 следует подчеркнуть, что при определенной частоте для малых номиналов емкостей допустимый ток и допустимая реактивная мощность конденсаторов ограничены их номинальным напряжением, а для больших номиналов емкостей эти ограничения связаны с ограничением по допустимой мощности рассеяния.




Рис. 4.15 Зависимость допустимого тока через конденсатор (размер 2,5x1,5x1,5) от номинальной емкости

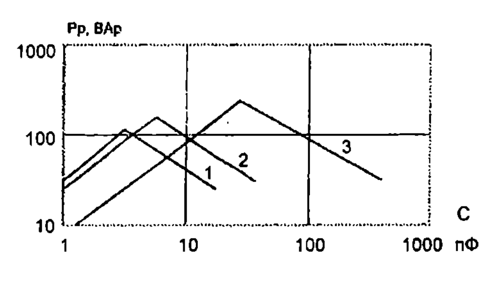


Рис. 4.16 Зависимость допустимой реактивной мощности конденсаторов (размер 2,5x1,5x1,5).
1 - 1300 МГц, 2 - 900 МГц, 3 - 300 МГц

4.1.4.4. Варианты исполнения монолитных конденсаторов

Монолитные конденсаторы общего назначения имеют, как правило, три варианта исполнения (рис. 4.17): залитые компаундом с точными размерами корпуса (рис. 4.17а), окукленные компаундом методом погружения (рис. 4.17б) и "чип", о котором говорилось выше. Конденсатор "чип" является заготовкой конденсаторов вариантов "а" и "б". Варианты с разнонаправленными выводами в настоящее время являются устаревшими.

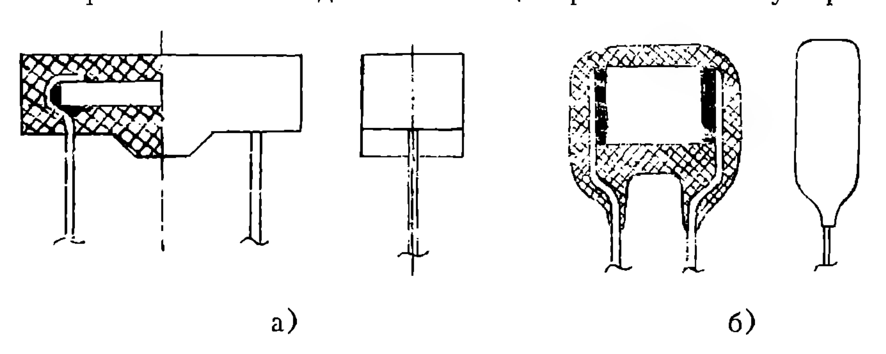


Рис. 4.17 Конструктивные варианты монолитных конденсаторов.
а) залитые компаундом с точными размерами корпуса, б) окукленные компаундом

Для изготовления прецизионных монолитных конденсаторов 1 типа с допускаемыми отклонениями емкости от номинальной ±1%, ±2% применяют известный в технологии намотанных конденсаторов прием комплектования конденсаторной заготовки из двух секций с емкостью каждой, равной примерно половине номинальной [1]. Предварительно совокупность этих секций разбраковывают по емкости, затем комплектуют секции с равными плюсовым и минусовым отклонениями от C/2. Скомплектованные монолитные пакеты-секции склеиваются в один блок-заготовку. Конструктивное оформление готовых конденсаторов - варианты согласно рис. 4.17.

Из отдельных блоков составлены также монолитные конденсаторы очень большой емкости, порядка сотен микрофарад [242].

Технологическая схема изготовления монолитных конденсаторов приведена на рис. 4.18. Наиболее распространенный вариант технологии заключается в последовательности операций приготовления шликера, литья керамической пленки на органическую или металлическую подложку, снятия пленки с подложки и сборки монолитных пакетов. Сборка пакетов обычно совмещается с металлизацией пленки и производится на одной единице оборудования. Металлизация пленки осуществляется металлосодержащими пастами методом сеткографии, реже - методом напрессовки металлической пленки на керамическую. Собирают монолитные пакеты обычно группой, содержащей до нескольких тысяч индивидуальных конденсаторов. Такой групповой пакет спрессовывают и разрезают на отдельные заготовки, которые подвергают обжигу. В некоторых случаях обжигу предшествует галтовка заготовок, в результате которой улучшаются условия выхода электродов на торцы. На торцы обожженных пакетов наносят металлические покрытия, замыкающие накоротко одноименные электроды и образующие контактные площадки. К конденсаторам вариантов "а" и "б" рис. 4.17 припаивают выводы, после чего на них наносят влагозащитное покрытие - компаунд.

Современные монолитные керамические конденсаторы перекрывают диапазон емкостей от 1 пФ до десятых долей миллифарады, их удельная емкость в варианте "чип" достигает 1000 мкФ/см^3.

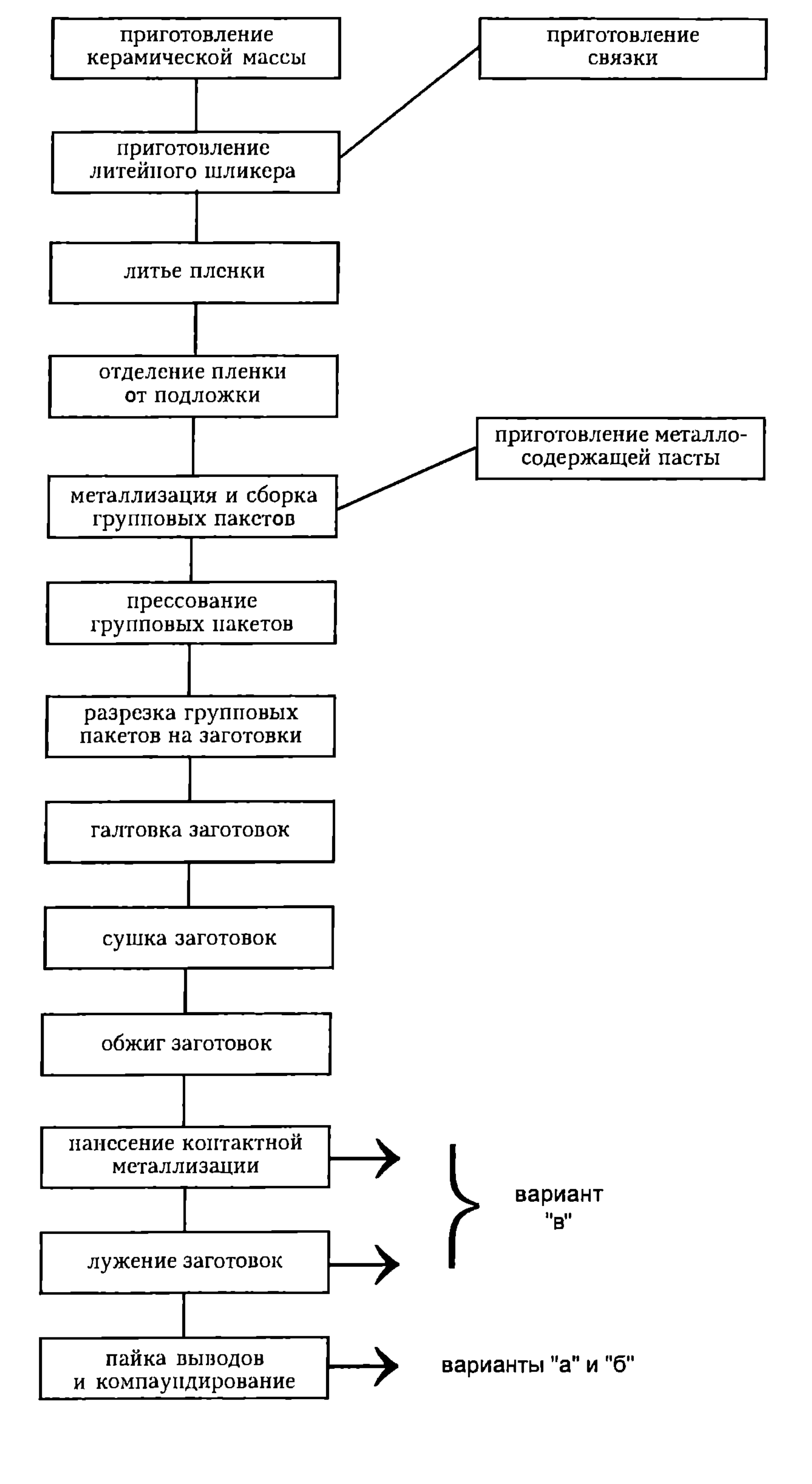


Рис. 4.18 Технологическая схема изготовления монолитных конденсаторов

4.2. Проходные, опорные конденсаторы и фильтры

Зависимость реактивного сопротивления конденсаторов от частоты делает возможным их применение для фильтрации высокочастотных токов и подавления радиопомех. Как помехоподавляющие используются в основном проходные конденсаторы, по одной из обкладок которых (проходной шине) протекает полный ток внешней цепи, а другая обкладка соединена с корпусом аппаратуры и ее блоков или с их заземляющим (экранирующим) проводником [1, 213]. По существу, такие конденсаторы являются фильтрами нижних частот, отводящими на землю токи высоких частот и пропускающими в нагрузку низкочастотные составляющие полного тока. По конструкции проходные конденсаторы бывают трубчатыми, дисковыми и монолитными (рис. 4.19). Наиболее распространены трубчатые проходные конденсаторы, на внешней обкладке которых закреплена методом пайки резьбовая или гладкая втулка, предназначенная для соединения с корпусом путем привинчивания или припайки. В некоторых случаях роль втулки играет посеребренная контактная поверхность керамической трубки, имеющей уступ для удобства монтажа (рис. 4.19 а, б и в). В том случае, когда необходимо применять конденсатор с малой емкостью и индуктивностью (короткой проходной шиной), предпочтителен дисковый вариант проходного конденсатора (рис. 4.19 г). Для повышения фильтрующей способности конденсаторов за счет увеличения их емкости используют монолитную шайбовую конструкцию (рис. 4.19 д).

Фильтрующую роль выполняют также опорные конденсаторы, одним из выводов которых является опорная металлическая пластина с резьбовым креплением (рис. 4.19 е). В настоящее время ввиду ограниченного использования аппаратуры с металлическим шасси опорные конденсаторы применяются редко.

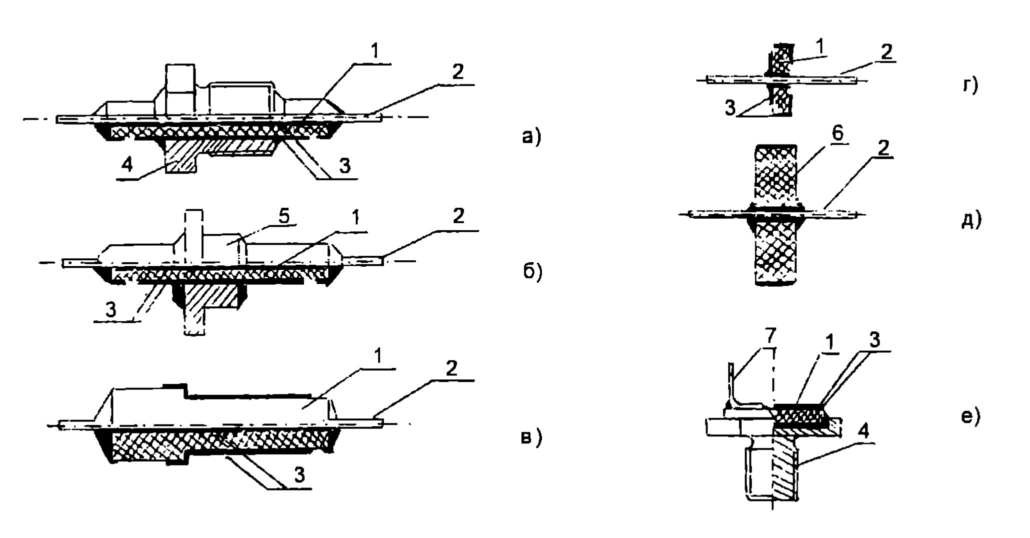


Рис. 4.19 Схемы конструкций проходных и опорных конденсаторов.
а) с резьбовым креплением, б) с креплением пайкой за втулку, в) с креплением за корпус конденсатора, г) дисковый проходной конденсатор, д) шайбовый монолитный конденсатор, е) дисковый опорный конденсатор. 1 - диэлектрик конденсатора, 2 - проходной стержень, 3 - электроды, 4 - гайка, 5 - втулка, 6 - монолитный пакет - шайба, 7 - вывод.

Конструктивное и схемотехническое использование собственной индуктивности конденсаторов приводит к созданию на их основе фильтров нижних частот [243].

Эквивалентные схемы таких фильтров в области звуковых и низких радиочастот, где фильтр может рассматриваться как система с сосредоточенными параметрами, приведены на рис. 4.20. Специфическим параметром фильтров является их вносимое затухание

$$a = 20\,\ell g\,\frac{U_1}{U_2}\quad [\text{дБ}], \qquad (4.20)$$

где U_1 - напряжение на нагрузке при отключенном фильтре, U_2 - напряжение на нагрузке при включенном фильтре.

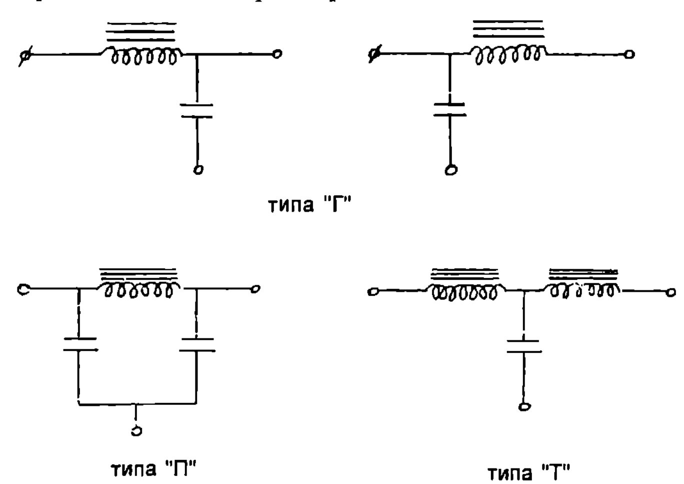


Рис. 4.20 Эквивалентные электрические схемы фильтров нижних частот

Элементарный анализ схем (рис.4.20) приводит к следующему выражению для величины вносимого затухания:

$$a = 20\,\ell g\sqrt{(1 - 0{,}5\omega^2LC)^2 + [0{,}5(L/R + RC)]^2}\ , \qquad (4.21)$$

где C - емкость фильтра, L - его индуктивность, R - выходное сопротивление генератора и сопротивление нагрузки фильтра. Стандартная величина R при определении вносимого затухания составляет 50 или 75 Ом. Для повышения вносимого затухания целесообразно увеличивать емкость и индуктивность фильтра. С целью повышения индуктивности фильтров используют ферритовые сердечники. Индуктивность реальных конструкций фильтров с сердечником из никель-цинкового феррита, измеренная на частоте 1,5 МГц, имеет величину 0,1 мкГн.

При указанных L , R и емкости конденсатора фильтра более 1000 пФ величиной L /R в формуле (4.34) можно пренебречь, тогда

$$a = 20\,\ell g\sqrt{(1 - 0{,}5\omega^2LC)^2 + (0{,}5\omega RC)^2}\ . \qquad (4.22)$$

При низких частотах, когда величина 0,5 LC<<1, вносимое затухание фильтра определяется только его емкостью:

$$a = 20\,\ell g\sqrt{1 + (0{,}5\omega RC)^2}\ . \qquad (4.23)$$

Соотношения (4.21) и (4.22) выведены без учета потерь в феррите и диэлектрике.

Детальное рассмотрение схем фильтров показывает, что вносимое затухание в полосе непропускания будет тем больше, чем выше емкость конденсатора и чем меньше его диэлектрические потери, а также чем больше индуктивность в последовательном плече фильтра и чем больше потери в индуктивности. Поэтому для фильтровых конденсаторов необходимо применять диэлектрики с высокой ε и низким $\mathrm{tg}\delta$, мало меняющимися в широком диапазоне частот (см. п.3.3). В качестве материала сердечника предпочтительно использовать феррит с высокой магнитной проницаемостью, мало меняющейся в широком диапазоне частот и с высокими потерями в полосе непропускания. Магнитная проницаемость ферритов, как правило, падает с частотой, а магнитные потери растут. На рис.4.21 приведена частотная зависимость составляющих комплексной магнитной проницаемости некоторых марок никель-цинковых ферритов [244], показывающая, что эти ферриты принципиально пригодны для применения в фильтрах.

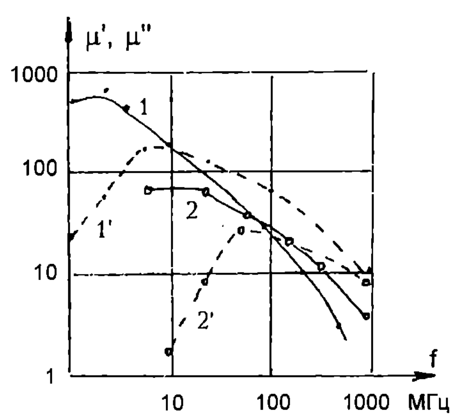
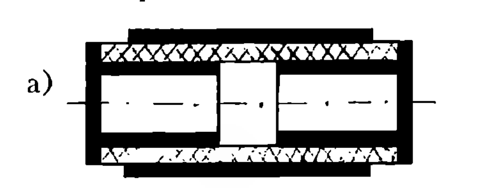


Рис. 4.21 Частотная зависимость параметров комплексной магнитной проницаемости никель-цинковых ферритов 600НН (1-1') и 100НН (2-2') Сплошные линии - μ' , пунктирные- μ''

Наиболее широко распространены конструкции П-образных фильтров на базе трубчатых проходных конденсаторов для диапазона высоких частот и Г-образные фильтры на базе монолитных конденсаторов шайбовой конструкции. Из формулы (4.23) следует , что чем ниже частота, при которой достигается приемлемый уровень затухания ("частота среза" $f_{ср}$), тем большей должна быть емкость конденсатора фильтра. Поэтому при частотах среза начиная от 0,1 МГц применяются фильтры с монолитными конденсаторами, а при $f_{ср}$=100 МГц и более - фильтры с трубчатыми конденсаторами. Сечение проходной шины фильтра должно выбираться с учетом величины проходного тока.

Конструкция фильтра Б23А на основе трубчатого конденсатора приведена на рис. 4.22. Диапазон частот непропускания фильтра -100 МГц-4 ГГц; при этих частотах затухание не менее 40 дБ. Емкость конденсаторов фильтра - 2200-6800 пФ, номинальное напряжение 300 В, проходной ток не более 5 А. На рис.4.23 представлена частотная зависимость вносимого затухания фильтра. Местные снижения затухания вызваны последовательными резонансами LC-цепей.



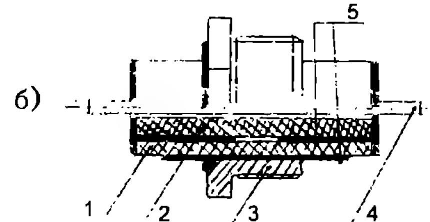


Рис. 4.22 Конструкция фильтра на основе трубчатого проходного конденсатора а) заготовка, б) фильтр в сборе. 1 - диэлектрик конденсатора, 2 - ферритовая трубка, 3 - гайка, 4 - проходной стержень, 5 - электроды конденсатора

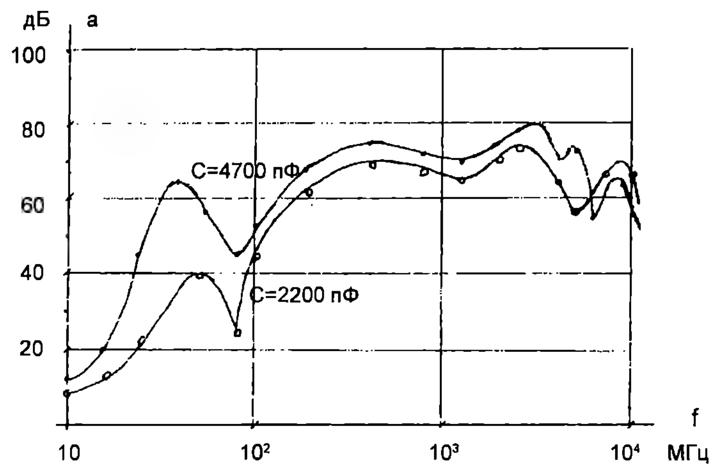


Рис. 4.23 Частотная зависимость вносимого затухания фильтра на основе трубчатого проходного конденсатора

Конструкция фильтра Б23Б на основе монолитного конденсатора приведена на рис.4.24. Отличительной чертой конструкции этого фильтра является применение металлизированного корпуса из установочной керамики. Диапазон частот непропускания фильтра 0,1 МГц-1 ГГц. При этих частотах затухание не менее 50 дБ. Емкость конденсаторов фильтра - до 6,8 мкФ, номинальное напряжение 250 В, проходной ток 10 А. На рис.4.25 показана частотная зависимость вносимого затухания.

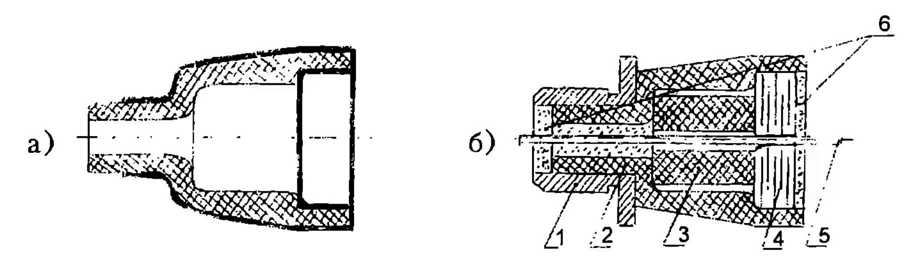


Рис. 4.24 Конструкция фильтра на основе шайбового монолитного конденсатора. а) керамический корпус фильтра, б) фильтр в сборе. 1- гайка, 2 - керамический корпус, 3 - ферритовая трубка, 4 - шайбовый монолитный конденсатор, 5 - проходной стержень, 6 - заливочный компаунд

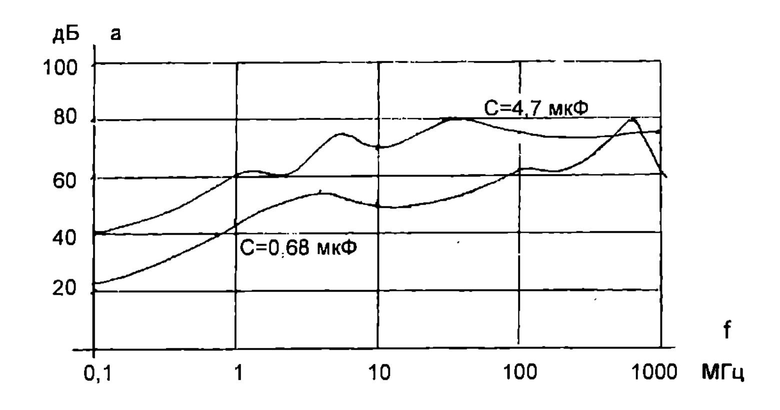


Рис. 4.25 Частотная зависимость вносимого затухания фильтра на основе шайбового монолитного конденсатора

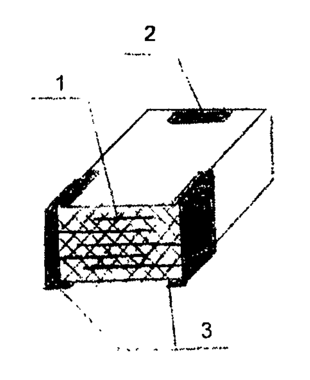


Рис. 4.26 Фильтр - "чип".
1 - индуктивный элемент, 2 - индуктивный вывод (второй вывод расположен на противоположном конце чипа), 3 - емкостные выводы

Получают также распространение фильтры-"чипы", в которых роль индуктивности выполняет полоска электрода монолитного конденсатора, проходящая через весь конденсатор, а роль емкости - обычный монолитный конденсатор с контактными площадками, выведенными на широкую сторону. Такой чип имеет 4 вывода - два индуктивных и два емкостных (рис.4.26).

4.3. Высоковольтные монолитные конденсаторы

Высоковольтные однослойные конденсаторы 1 и 2 типов подробно описаны в монографии [25], поэтому мы остановимся на рассмотрении высоковольтных монолитных конденсаторов, являющихся относительно новыми изделиями, о которых имеется мало сведений в литературе.

Рассмотренные выше преимущества монолитных конденсаторов делают их перспективными и для техники высоких напряжений. Наиболее эффективно применение высоковольтных монолитных конденсаторов как энергонакопительных, что делает одной из основных характеристик этих конденсаторов их удельную энергию. Пользуясь формулой для удельной энергии конденсатора [1]

$$W_{уд} = 4{,}42 \cdot 10^{-3} \varepsilon E^2_{раб} k \ , \qquad (4.24)$$

где $W_{уд}$- в Дж/дм^3, E - в кВ/мм, а $k<1$ - коэффициент использования объема конденсатора, определим, что значения $W_{уд}$=220 Дж/дм^3, приемлемые для современной РЭА, достигаются при ε ~2500 и $E_{раб}$=5-6 кВ/мм.

Необходимость реализации столь высоких значений рабочей напряженности поля в диэлектрике заставляет обращать особое внимание на те черты конструкции конденсаторов, которые обусловливают уменьшение перенапряжений в местах вблизи краев электродов. (Для сравнения в конденсаторах 2 типа низкого напряжения исходя из обеспечения их надежности значения рабочего градиента напряжения в диэлектрике устанавливаются на уровне 2 кВ/мм).

В конструкции монолитного конденсатора (см. рис.4.6) край тонкого (~2-4 мкм) электрода представляет собой по отношению к торцевой стенке электрода противоположной полярности острие, вблизи которого создается концентрация электрического поля [202]. Картина модели электрического поля, полученная решением с помощью ЭВМ уравнения Лапласа при заданных граничных условиях, приведена на рис.4.27. При моделировании полагали, что поля являются двумерными, толщина электрода принималась равной 5 мкм, очертания края электрода в поперечном сечении принимались за полуокружность диаметром 2R=5 мкм.

Максимальные значения напряженности электрического поля для различных вариантов конструкции монолитного конденсатора рассчитаны в работе [245]. Конструктивные варианты представлены на рис. 4.28.

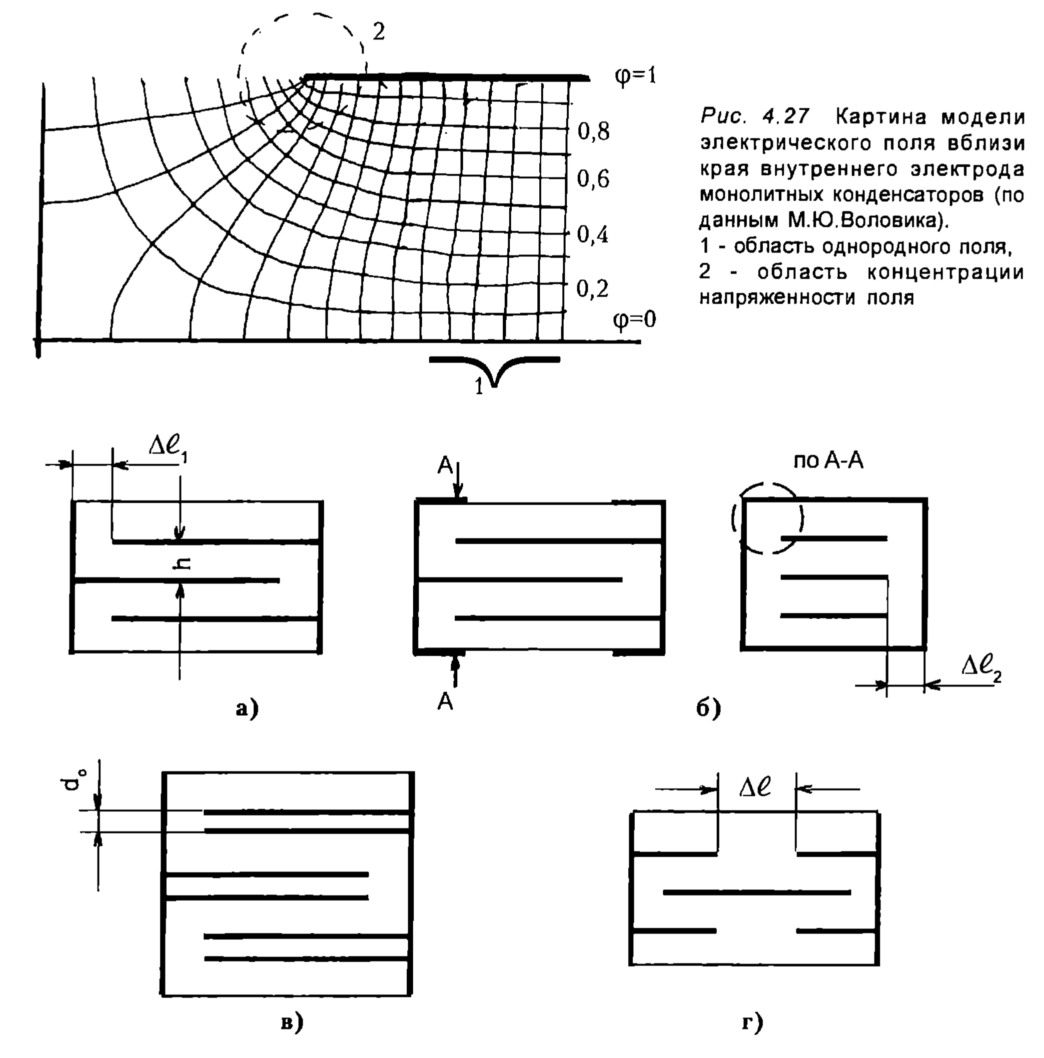


Рис. 4.27 Картина модели электрического поля вблизи края внутреннего электрода монолитных конденсаторов (по данным М.Ю.Воловика).
1 - область однородного поля,
2 - область концентрации напряженности поля

Рис. 4.28 Конструктивные варианты исполнения пакетов высоковольтных монолитных конденсаторов. а) обычная сборка, б) экранирование контактной площадкой, в) сборка с расплющенными электродами, г) сборка с плавающим электродом

Для варианта "а" - обычная сборка (см.рис.4.28) - максимальная напряженность поля вблизи края электрода составляет

$$E_m = 0{,}76\,\frac{U}{\sqrt{hR}}\sqrt[4]{m_2+1} = 0{,}76E\sqrt{\frac{h}{R}}\,\sqrt[4]{m_2+1}\ , \qquad (4.25)$$

где при $0 \le h/\Delta\ell \le 3$ можно полагать $m_2 = 1{,}86\,(h/\Delta\ell)^{1,6}$.

В конденсаторах варианта "б" вследствие экранирования внутренних электродов электродами контактной площадки наиболее напряженным является место, указанное на рисунке пунктирной линией; при этом

$$E_m = 0{,}76\,\frac{U}{\sqrt{hR}}\sqrt[4]{m_2+1} = 0{,}76\sqrt{\frac{h}{R}}\,\sqrt[4]{m_2+1}\cdot E\ , \qquad (4.26)$$

где $m_2 = (h/\Delta\ell_2)^{1,6}$.

Сдвоенные электроды конденсатора варианта "в" эквипотенциальны,

керамический диэлектрик между ними находится вне электрического поля. Такую пару можно рассматривать как электрод с толщиной d'_0, и максимальная напряженность поля при этом будет составлять

$$E_m=1,12 \frac{U}{\sqrt[3]{h^2R}} \sqrt[3]{\frac{m}{m-1}} \sqrt[4]{m_2+1} = 1,12E \sqrt[3]{\frac{h}{R} \cdot \frac{m}{m-1}} \sqrt[4]{m_2+1}, \quad (4.27)$$

где

$$m = 2\left(1-\frac{d_0'}{h}\right)\left(1+\sqrt{2\frac{d_0'}{h}+\left(\frac{d_0'}{h}\right)^2}\right)-1. \quad (4.28)$$

Для конденсатора с плавающим электродом и межэлектродным зазором в середине монолитного пакета

$$E_m=0,76 \frac{U/2}{\sqrt{hR}} \sqrt[4]{1,86\left(\frac{2h}{\Delta\ell}\right)^{1,6}+1} = 0,38\sqrt{\frac{h}{R}} \sqrt[4]{1,86\left(\frac{2h}{\Delta\ell}\right)^{1,6}+1} \cdot E. \quad (4.29)$$

В формулах (4.25) - (4.29) обозначения, с учетом показанных на рис.4.28, совпадают с принятыми в п.4.2.4; E - напряженность однородного поля между внутренними электродами конденсатора, R - половина толщины внутреннего электрода конденсатора.

Анализ этих формул показывает, что для повышения однородности поля (уменьшения коэффициента перенапряжения E_m/E) необходимо устанавливать межэлектродные зазоры $\Delta\ell$, $\Delta\ell_2 \geq 3h$ для всех конструкций конденсаторов. При такой величине межэлектродных зазоров сомножитель $\sqrt[4]{m_2+1}$ в формулах (4.25) - (4.29) близок к 1, и выражение для максимальной напряженности поля, например, в формуле (4.25) примет вид

$$E_m = 0,76 \frac{U}{\sqrt{hR}} \quad (4.30)$$

В момент пробоя

$$U_{пр}= \frac{E_0\sqrt{hR}}{0,76} \quad \text{и} \quad E_{пр}= \frac{E_0\sqrt{R}}{0,76\sqrt{h}}, \quad (4.31)$$

т.к. пробой происходит при такой величине максимальной напряженности поля E_m, которая равна электрической прочности диэлектрика в однородном поле E_0, являющейся характеристикой материала диэлектрика.

Из формулы (4.31) видно, что за счет повышения степени однородности поля пробивная напряженность поля возрастает при уменьшении толщины диэлектрика. Экспериментальные данные подтверждают это положение (рис.4.29).

Среди различных конструктивных вариантов наименьшие значения перенапряжений получают в конструкции с плавающим электродом, которая, по существу, представляет собой конденсатор, состоящий из двух последовательно соединенных секций. При последовательном соединении двух секций на каждую из них подается вдвое меньшее напряжение, поэтому можно применять в 2 раза более тонкие слои диэлектрика. Таким образом, применение секционирования, вообще говоря, не приводит к снижению удельных характеристик конденсатора, а номинальное напряжение может быть более высоким. Эффект возрастает, если в конструкции конденсатора

увеличить число секций. Схема четырехсекционного конденсатора приведена на рис. 4.30.

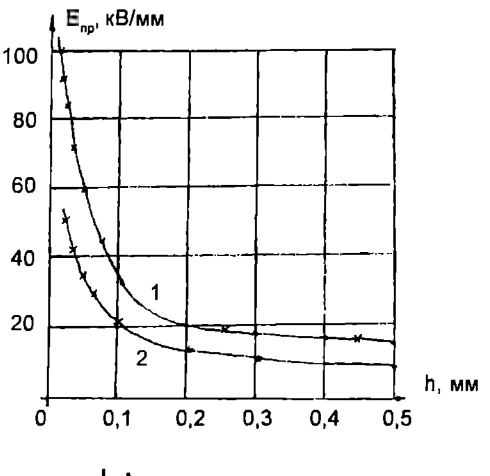
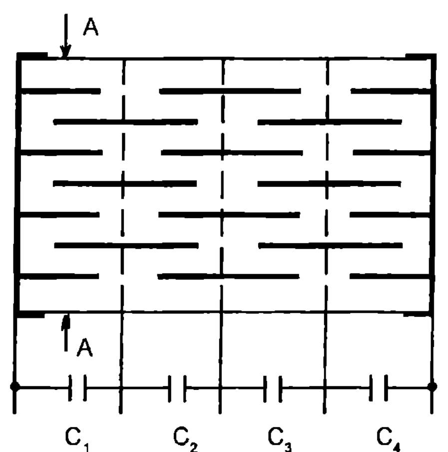


Рис. 4.29 Зависимость $E_{пр}$ от толщины диэлектрика для монолитных конденсаторов с малой активной площадью электродов. 1 - керамика на основе $CaTiO_3$, 2 - керамика на основе $BaTiO_3$. x - экспериментальные значения, • - расчетные значения



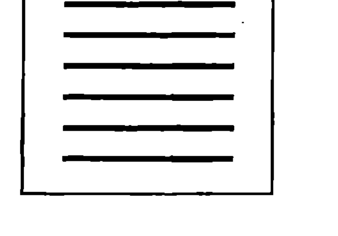


Рис. 4.30 Принципиальная схема конструкции четырехсекционного монолитного конденсатора

Ввиду высоких значений рабочей напряженности поля высоковольтных монолитных конденсаторов особое значение приобретает разработка технологии их изготовления, исключающей или значительно снижающей дефектность диэлектрических слоев.

4.4. Керамические подстроечные конденсаторы

4.4.1. Принцип действия и специфические параметры керамических подстроечных конденсаторов

Подстроечными принято называть переменные конденсаторы, емкость которых изменяют при настройке, наладке, ремонте РЭА, а в процессе эксплуатации РЭА их емкость неизменна. Керамические подстроечные конденсаторы широко применяются в аппаратуре, работающей на высоких и сверхвысоких частотах. Принцип действия подстроечных керамических конденсаторов плоской и цилиндрической конструкций приведен на рис.4.31.

Подстроечные конденсаторы плоской конструкции (рис.4.31а) состоят из неподвижной детали - статора и подвижной детали - ротора, оси, обеспечивающей вращение ротора относительно статора и упругого элемента - пружины, с помощью которой ротор и статор прижимаются друг к другу, образуя единую деталь. Ротор и статор имеют металлизацию в виде секторов. При совмещении секторов металлизации ротора и статора емкость

конденсатора максимальна, при их оппозиционном положении емкость конденсатора минимальна. Между плоскостями ротора и статора существует очень тонкий зазор, который часто заполняется смазкой.

В цилиндрических конденсаторах (рис.4.31б) статор представляет собой керамическую трубку, металлизированную снаружи. Во внутренней части трубки перемещается ротор - металлический поршень. Роль пружины выполняет резьбовая головка, скрепляющая детали конденсатора в одно изделие.

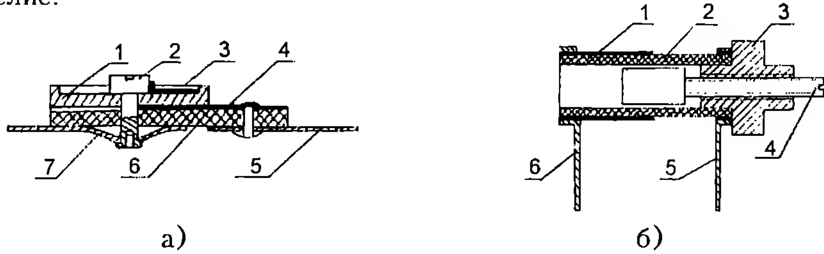


Рис. 4.31 Принципиальная схема конструкции плоского (а) и цилиндрического (б) подстроечного конденсатора. а) 1 - диэлектрик ротора, 2 - ось, 3 - роторный электрод, 4 - статорный электрод, 5 - статорный вывод, 6 - диэлектрик статора, 7 - пружина и роторный вывод. б) 1 - электрод статора, 2 - диэлектрик статора, 3 - резьбовая головка, 4 - ротор, 5 - вывод ротора, 6 - вывод статора

В соответствии с принципом и назначением подстроечные конденсаторы характеризуются следующими специфическими параметрами:

максимальной емкостью $C_{макс}$;

минимальной емкостью $C_{мин}$;

коэффициентом перекрытия $K=C_{макс}/C_{мин}$;

моментом вращения $M_{вр}$, определяющим усилие, которое нужно приложить к ротору конденсатора для его поворота;

износостойкостью, выражающейся как число циклов поворота ротора, не приводящих к ухудшению свойств конденсатора.

Остальные параметры - те же, что и для конденсаторов постоянной емкости низкого напряжения 1 типа.

Минимальную емкость конденсаторов по отечественной документации принято выбирать из ряда $(1,2,\ 3,\ 4,5,6,8)10^n$, где реально n=-1,0,1.

Коэффициент перекрытия выбирается равным 5m, где реально m=1,2.

Момент вращения конденсаторов составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч гсм; для миниатюрных конденсаторов - несколько десятков гсм.

Износостойкость - до 200 полных циклов поворота.

4.4.2. Конструкции подстроечных конденсаторов и основы технологии их изготовления

Конструкция конденсатора, приведенная на рис.4.31а, является, по существу, конструкцией простейшего плоского конденсатора с цельнокерамическим ротором. Такие конденсаторы типов КПК, КПКМ широко применялись в отечественной технике [1, 213]. В некоторых случаях металлизация статора заменяется металлической пластинкой, пришлифованной заподлицо с керамическим основанием. Для того чтобы оценить влияние конструктивных элементов на характеристики такого конденсатора, заметим, что его емкость определяется как емкость последовательно соединенных емкости керамического ротора $C_к$ и емкости зазора между ротором и статором $C_з$. Значения tgδ и ТКЕ конденсатора определяются [1]

$$tg\delta = \frac{\varepsilon_к d_з tg\delta_з + \varepsilon_з d_к tg\delta_к}{\varepsilon_к d_з + \varepsilon_з d_к}, \qquad (4.32)$$

$$ТКЕ = \frac{C}{C_к} ТКЕ_к + \frac{C}{C_з} ТКЕ_з . \qquad (4.33)$$

Параметры с индексами "к" и "з" характеризуют керамику и зазор соответственно. Формулы справедливы для положения с максимальной емкостью.

Из выражений (4.32), (4.33) видно, что характеристики конденсаторов в значительной степени определяются величиной зазора между пластинами статора и ротора и свойствами диэлектрика, заполняющего зазор. Для того чтобы снизить зазор до минимума, применяется оптическая шлифовка поверхностей ротора и статора, но все же полностью устранить этот зазор не удается. Для конденсаторов типа КПК он составляет несколько микрометров. Если зазор, как в случае указанных выше конденсаторов, воздушный, то он ухудшает влагостойкость конденсаторов, уменьшает их емкость и увеличивает разброс их ТКЕ. Удельная емкость конденсаторов с цельнокерамическим ротором невелика вследствие невозможности уменьшения толщины роторной пластины ниже 0,3-0,5 мм по причине ее хрупкости. Наличие трущегося контакта при вращении ротора приводит к незначительной износостойкости.

Недостатки, свойственные простейшей конструкции с цельнокерамическим ротором, преодолеваются в других конструктивных вариантах, использующих цельнометаллический ротор или слоистые конструкции ротора и статора [246, 247].

Наиболее интересна базовая конструкция конденсаторов со склеенными ротором и статором (рис.4.32), принятая в ряде отечественных изделий.

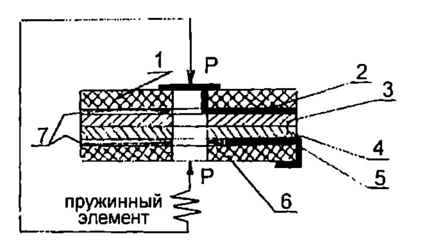


Рис. 4.32 Принципиальная схема конструкции плоского конденсатора со склеенными статором и ротором. 1 - основание ротора, 2 - электрод ротора, 3 - диэлектрик ротора, 4 - диэлектрик статора, 5 - электрод статора, 6 - основание статора, 7 - слой клея

Ротор 1 (как и статор 4) представляют собой склеенную стеклом конструкцию из двух керамических дисков: один из них несет функцию основания и выполнен из керамики с низкой диэлектрической проницаемостью, а другой служит диэлектриком конденсатора и выполнен из керамики с высокой диэлектрической проницаемостью. Желательно,чтобы коэффициенты линейного расширения установочной и конденсаторной керамики были близки; наилучшим вариантом установочной керамики является форстеритовая. Толщина диэлектрика ротора может быть доведена путем прецизионного шлифования до 40 мкм, а толщина основания колеблется в пределах 0,3-0,6 мм в зависимости от габаритов. Диэлектрический диск, прилегающий к основанию, металлизирован в соответствии со схемой конденсатора и для уменьшения начальной емкости может иметь прорези на границе сектора металлизации.

Склеенная конструкция при технологии изготовления статора и ротора,

базирующихся на основании, позволяет шлифовать слои диэлектрика на толщины до 40 мкм, так как шлифовка пластин диэлектрика производится не в свободном состоянии, а в виде блоков диэлектрик-основание, склеенных заранее.

В роторе электрический контакт выведен на кольцевую площадку металлизированного основания, к которому припаяна ось.

В статоре электрический контакт выведен на металлизированную площадку основания статора, к которой припаян ленточный вывод. Пакет ротор-статор помещают в пластмассовый корпус и собирают с пружиной, выводом ротора и переходной шайбой путем осадки или развальцовки конца оси. Конструкция одного из вариантов конденсатора КТ4-25 показана на рис.4.33.

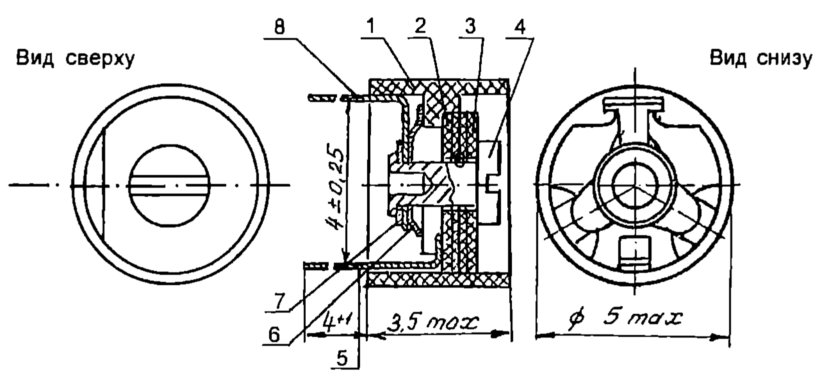


Рис. 4.33 Схема конструкции конденсатора КТ4-25. 1 - корпус, 2 - статор, 3 - ротор, 4 - ось, 5 - статорный вывод, 6 - пружина, 7 - прижимная шайба, 8 - роторный вывод

Применение прецизионной алмазной обработки трущихся поверхностей ротора и статора (шероховатость поверхности ∇12 и неплоскостность 0,06 мкм) позволило уменьшить зазор между ротором и статором в 5-10 раз, доведя его до 0,5 мкм. Между пластинами ротора и статора вводится смазка, заполняющая зазор. Она представляет собой органическую жидкость с $\varepsilon = 5$.

Согласно технологическому процессу изготовления склеенных ротора и статора вначале производится шлифовка поверхности основания (установочной керамики) с двух сторон, а затем с одной из сторон приклеивается стеклом металлизированная пластина диэлектрика, которую шлифуют, базируя на ранее отшлифованную пластину основания. Именно эта технология дает возможность получать минимальные зазоры и тем самым увеличивать удельную емкость, повысить стабильность емкости и уменьшить разброс ТКЕ.

Замена трения по серебреной поверхности статора при вращении ротора на трение между двумя полированными и смазанными керамическими поверхностями в этой конструкции позволила повысить износостойкость в 10 раз. Значительные изоляционные промежутки, обусловленные склеенной конструкцией ротора и статора, а также применение гидрофобизации поверхности дали возможность повысить влагостойкость конденсаторов. Смазка вносит некоторый вклад в увеличение $tg\delta$ и изменение ТКЕ конденсатора, но при зазорах ~0,5 мкм этот вклад невелик; потери приближаются к потерям конденсаторов постоянной емкости с идентичным диэлектриком. На рис.4.34 приведены зависимости емкости, ТКЕ и $tg\delta$ конденсаторов от величины зазора между пластинами ротора и статора, заполненного смазкой.

Рис. 4.34 Зависимость емкости (а), tgδ (б) и ТКЕ (в) конденсатора КТ4-25 от величины зазора между пластинами статора и ротора

Величина зазора зависит от усилия прижима статора и ротора. Емкость и величина зазора достигают стабильных значений в одном и том же интервале усилий независимо от того, заполнен ли зазор смазкой. Усилие пружины, обеспечивающее стабильные значения емкости конденсаторов, должно быть того же порядка. Фотография конденсаторов плоской конструкции общего назначения приведена на рис. 4.35. Они выпускаются с ТКЕ по группам П100, МП0, М75, М470, М750 с размерами цилиндрической части корпуса 5; 8,5; 15 мм [213].

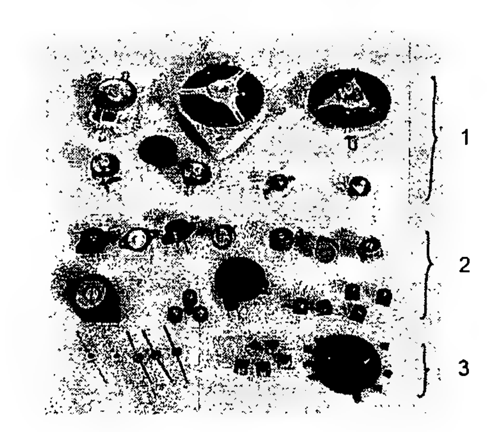


Рис. 4.35 Фотография конденсаторов 1 - КПК, КПКМ; 2 - КТ4-25; 3 - КТ4-24,27

При создании СВЧ-устройств дециметрового и сантиметрового диапазонов возникает необходимость в использовании элементов подстройки в согласующе-трансформирующих цепях. В качестве таких элементов применяют подстроечные конденсаторы, которые должны отличаться малыми габаритами, высокой добротностью, конструктивной совместимостью с микрополосковыми линиями. В СВЧ - диапазоне перспективны подстроечные конденсаторы размером 5 мм и менее. Одним из показателей, определяющих область применения подстроечных конденсаторов, является диапазон частот их собственного резонанса (в зависимости от установленной емкости). В табл. 4.3 приведены значения частот $f_{макс}$ (при максимальной емкости) и $f_{мин}$ (при минимальной емкости) для некоторых конденсаторов плоской конструкции, согласно [248]. Оценка величины индуктивности конденсаторов дает значения 5-6 нГн для КТ4-25 и 3 нГн для КТ-27.

Таблица 4.3

Частоты собственного резонанса подстроечных конденсаторов

Типономинал конденсатора	Емкость, пФ (экспериментальные значения)		Резонансная частота, ГГц	
	$C_{мин}$	$C_{макс}$	$f_{мин}$	$f_{макс}$
КТ4-25-100(1/5), ⌀5 мм	0,83	12,02	2,6	0,6
КТ4-25-250(2/10), ⌀8 мм	1,52	14,72	1,8	0,55
КТ4-25-250(3/15), ⌀8 мм	1,2	15,22	1,9	0,55
КТ4-25-250(4/20), ⌀8 мм	1,25	20,68	1,85	0,45
КТ4-27-50(2/10), 5 х 4,6 х 1,8 мм	0,98	14,76	3,4	0,65
КТ4-27-50(3/10), 5 х 4,6 х 1,8 мм	1,08	15,16	3,1	0,65

Как видно из таблицы, наибольшими резонансными частотами обладают конденсаторы КТ4-25 диаметром 5 мм и конденсаторы КТ4-27, специально сконструированные для применения в полосковых схемах СВЧ - диапазона.

Конденсаторы типа КТ-27 имеют два исполнения - с механическим контактом и без механического контакта. Преимуществом первого является возможность получения большой величины максимальной емкости, преимуществом второго - малые значения минимальной емкости, малые габариты и упрощенное исполнение ротора.

Конденсаторы с механическим контактом (рис.4.36а) имеют квадратный слоистый статор, состоящий из металлизированной пластины диэлектрика, склеенной стеклом с основанием, на наружную поверхность которого нанесены контактные площадки. Одна площадка соединена с электродом статора через контактные перемычки, а вторая - с электродом через припаянную к ней пружину. Между верхней полкой пружины и статором расположен ротор, представляющий собой диск слоистой конструкции, имеющий в центре основания лунку для фиксации ротора пуклевкой, выполненной в виде сферы на верхней полке пружины, симметрично относительно статора. Лунка ротора металлизирована и соединена через контактную перемычку на торце основания с электродом ротора. Такая конструкция обеспечивает механический контакт электрода с пружиной, играющей одновременно роль роторного вывода. На периферии основания роторного диска выполнены симметрично 4 лунки, предназначенные для его поворота спецотверткой.

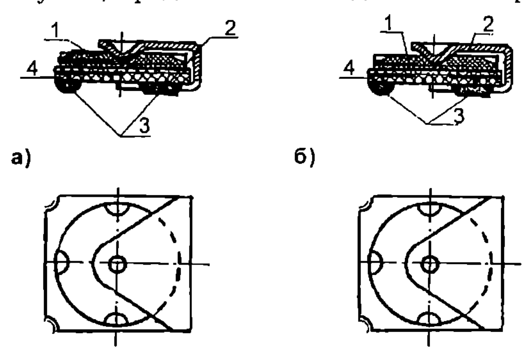


Рис. 4.36 Конструкция конденсатора КТ4-27. а) с механическим контактом. 1 - ротор, 2 - пружина, 3 - контактные площадки, 4 - статор. б) без механического контакта, обозначения те же

В конденсаторах без механического контакта (рис.4.36б) статоры имеют симметрично расположенные емкостные электроды, соединенные с

контактными площадками металлизированными перемычками, а роторы выполнены аналогично роторам со скользящим контактом, но без металлизации лунки и без контактных перемычек.

Конденсаторы имеют размеры 5,0х4,6хх1,6 мм и 2,8х2,6х1,2 мм.

На рис. 4.37 представлены частотные зависимости добротности и эквивалентного последовательного сопротивления конденсаторов КТ4-27 в гигагерцевом диапазоне при слабом уровне сигнала [249].

На рис. 4.38 показана зависимость температуры перегрева конденсаторов от величины падающей мощности СВЧ - сигнала. Задаваясь температурой перегрева (10°С), из графика можно определить допустимую реактивную мощность, составляющую в данном конкретном случае 16 ВАр и 19,2 ВАр [249].

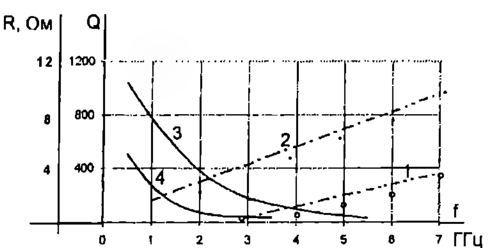


Рис. 4.37 **Зависимость добротности (сплошные линии) и эквивалентного последовательного сопротивления (пунктирные линии) конденсаторов КТ4-27. 1, 3 - КТ4-27, 0,4/2; 2, 4 - КТ4-27, 3/15**

Рис. 4.38 **Зависимость температуры перегрева от падающей мощности СВЧ-сигнала. 1 - КТ4-27, 0,4/2; 2 - КТ4-27, 3/15**

Для плоских подстроечных конденсаторов в качестве материала диэлектрика применяют в основном материалы марки ТЛ. При необходимости достижения высоких удельных емкостей (например, в конденсаторах для электронных наручных часов) - керамические материалы с высокой ε -ТВ/-750а или материал группы стронций - висмутовых титанатов с ε =600 и ТКЕ=-3300х10^{-6} $К^{-1}$. В качестве материалов для оснований ротора и статора в склеенных конструкциях используют главным образом форстеритовую керамику. В конденсаторах с тонкими слоями диэлектрика из материала ТВ/-750а наблюдается несоответствие коэффициентов линейного расширения материалов диэлектрика и основания, так как α_l форстеритовой керамики примерно на 2 · 10^{-6} $К^{-1}$ ниже, чем для ТВ/-750а. В этом случае применяют основания из периклазовой керамики М9, имеющей α_l=(10-11) · 10^{-6} $К^{-1}$.

Материалы упругих элементов - бронзы оловянно - фосфористая БрОФ или бериллиевая БрБ-2. Свойства этих металлов описаны в [237]. Материал корпусов - поликарбонат. Его основные характеристики: ε=3, tgδ ~10 · 10^{-4}, ρ_v ~10^{13} Ом . см. Керамические детали подстроечных конденсаторов должны иметь низкую пористость, в особенности малое количество крупных пор (30-50) мкм, так как диэлектрик роторов и статоров в склеенных конструкциях имеет толщину 100-200 мкм и менее.

Среди цилиндрических подстроечных конденсаторов наибольшего внимания заслуживают конденсаторы СВЧ-диапазона, отличающиеся высокой добротностью. В качестве их диэлектрика применяются материалы ТЛ, СТ или сапфир.

Конструкция конденсатора представлена на рис.4.39. Он состоит из сборного узла статора и ввернутого в него цельнометаллического ротора. Основой статора служит керамическая или сапфировая трубка 1, на которую по плотной посадке насажены колпачок 2 и металлический корпус 4, имеющий прорези в резьбовой части во избежание самоотвертывания ротора при

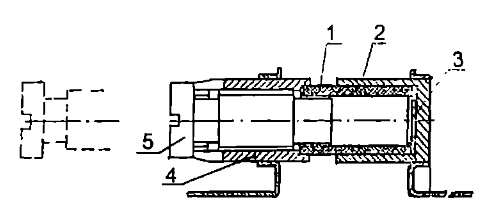


Рис. 4.39 Конструкция цилиндрического подстроечного конденсатора СВЧ-диапазона. 1 - статор, 2 - статорный электрод с выводом, 3 - изолирующая прокладка, 4 - резьбовая головка, 5 - поршень

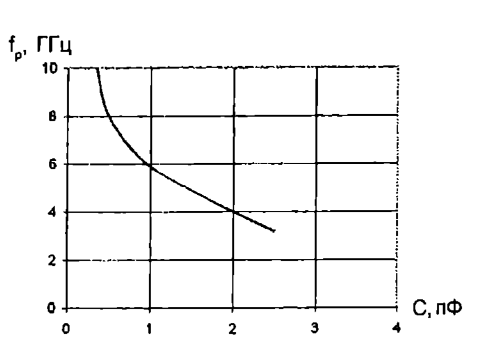


Рис. 4.40 Зависимость резонансной частоты цилиндрического конденсатора от величины емкости

вибрации. В резьбовую часть корпуса ввернута резьбовая часть ротора 5. Гладкая цилиндрическая часть ротора скользит вращательно-поступательным движением по внутренней поверхности трубки. Ротор предварительно смачивается смазывающей жидкостью. К колпачку 2, являющемуся статорной обкладкой, приваривается статорный вывод, а к корпусу приваривается роторный вывод или фланец. Между торцом трубки и колпачком установлена фторопластовая прокладка 3 для предотвращения электрического пробоя в зазоре ротор - колпачок. Ротор имеет шлиц для отвертки. Латунные металлические детали позолочены с целью повышения добротности, которая при 250 МГц составляет 2000-4000.

На рис. 4.40 представлена зависимость собственной резонансной частоты конденсаторов от установленной емкости.

5. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И КОНДЕНСАТОРОВ

5.1. Синтез исходных соединений для изготовления керамических материалов

Керамические материалы для конденсаторов имеют многокомпонентный состав и сложную, иногда многофазную структуру, а изделия - заготовки конденсаторов должны иметь заданные форму и размеры; их пористость должна быть низкой.

При спекании керамики из смеси оксидов, солей и других исходных веществ, взятых в заданных пропорциях, происходит ряд физико-химических превращений: реакции в твердой фазе, разложение солей с выделением газов и т.п. Эти процессы приводят к чрезмерно высокой усадке при спекании, вызывающей недопустимые деформации изделий, и к повышению их пористости.

Поэтому необходимо, чтобы как можно больше физико-химических превращений, происходящих в керамических материалах в процессе обжига, связанных с образованием соединений и твердых растворов из оксидов и солей, в особенности сопровождающихся разложением исходных компонентов с выделением газов, проходило до окончательного обжига изделий. С этой целью в большинстве случаев исходные соединения или твердые растворы синтезируют заранее. Предварительный синтез проводят для получения $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrTiO_3$, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $BaLn_2Ti_4O_{12}$, твердых растворов $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$ и других.

Существуют два принципиально различных способа синтеза исходных соединений - термический синтез, т.е. образование соединений в процессе твердофазной реакции при высоких температурах, и химический синтез, при котором соединения образуются при реакциях в растворах, а затем влага удаляется посредством прокалки, вымораживания и т. д.

5.1.1. Термический синтез исходных соединений

Типичным примером получения исходных соединений методом термического синтеза является производство спека титаната бария. Титанат бария синтезируют путем обжига смеси карбоната бария и диоксида титана. В промышленном варианте синтез проводят во вращающихся печах, аналогичных по конструкции широко применяемым в цементном производстве [250].

Схема технологического процесса следующая. Карбонат бария и диоксид титана смешивают мокрым способом в шаровой мельнице, футерованной износостойкой резиной, высокоглиноземистыми мелющими телами. Одновременно со смешением происходит измельчение - помол смеси. Для ускорения реакций, происходящих при синтезе, и снижения температуры синтеза необходимо применять мелкодисперсное сырье, поэтому предпочтительно использование диоксида титана в кристаллической модификации анатаза, имеющего большую, чем рутил, дисперсность.

Размолотая смесь (шликер) сливается из шаровой мельницы в контейнер, где непрерывно перемешивается во избежание расслоений. Из контейнера шликер мембранным насосом перекачивается в расходный бачок, снабженный устройством, регулирующим постоянный уровень шликера. Отсюда шликер дозирующим насосом подается во вращающуюся печь (рис.5.1). В противоположную часть печи подается топливо (керосин), которое сгорает в смеси с воздухом. Вращающаяся печь имеет некоторый наклон ($\approx 4^{\circ}$ к

горизонту), поэтому шликер, подаваемый в загрузочную часть печи, постепенно движется навстречу горящему факелу керосина, проходя интервал температур от комнатной до максимальной температуры обжига. Вращение печи вокруг своей оси способствует движению и перемешиванию обжигаемых материалов.

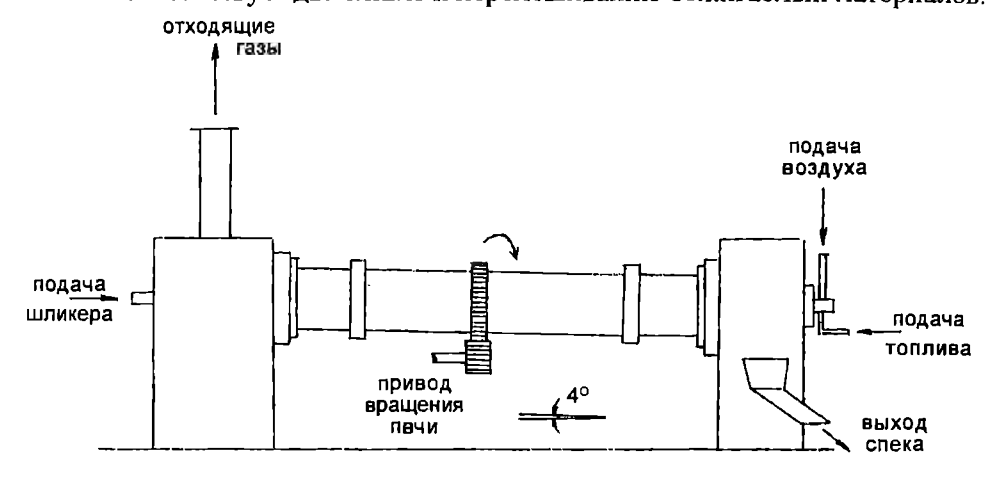


Рис. 5.1 Принцип термического синтеза исходных соединений во вращающейся печи

Образование метатитаната бария по реакции

$$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$$

начинается при температуре ≈800° С. При дальнейшем повышении температуры (≈1000° С) эта реакция сопровождается образованием ортотитаната бария

$$BaCO_3 + BaTiO_3 \rightarrow Ba_2TiO_4 + CO_2.$$

При температуре начиная с 1100° С, при реакции метатитаната бария с диоксидом титана образуется "трититанат бария", точнее, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Далее ортотитанат и "трититанат" взаимодействуют между собой с образованием конечного продукта - метатитаната бария (1200° С). При необходимости спек титаната бария может быть дополнительно размолот сухим способом.

Изготовленный спек характеризуют следующими параметрами: насыпной массой (кг/л), молярным отношением оксидов BaO/TiO_2, содержанием "свободного" оксида бария, количеством остатка, нерастворимого в соляной кислоте, содержанием примесей, удельной поверхностью.

Насыпная масса (вес) свидетельствует о надлежащей степени синтеза титаната бария, который по мере увеличения температуры синтеза спекается в относительно крупные гранулы (≈10 мкм). В зависимости от назначения спека его насыпная масса устанавливается в пределах 1,2 - 1,5 кг/л. Определение насыпной массы, производимое непосредственно на выходе печи, является эффективным экспресс-методом контроля качества спека.

Соотношение оксидов BaO/TiO_2,характеризующее стехиометрию полученного продукта, необходимо поддерживать в пределах 1,00±0,02, однако для большинства современных материалов стехиометрия должна быть соблюдена более точно. Как правило, BaO/TiO_2=0,99-1,00 или 1,00-1,01 в зависимости от назначения спека.

Остаток, нерастворимый в HCl, является косвенным показателем содержания в спеке полититанатов, а также соединений бария с анионными примесями (например, сульфата бария, образующегося при наличии в исходном сырье серы в количестве нескольких десятых процента). Обычно стремятся к минимуму содержания в спеке нерастворимого остатка. Наличие посторонних фаз в спеке может быть также определено рентгенофазовым анализом.

Как показывает опыт, особенно заметно влияние на качество материалов таких примесей в спеке, как SrO, Fe_2O_3, Al_2O_3 и Na_2O. Примеси Fe_2O_3, SrO и Na_2O встречаются в исходном сырье, а Al_2O_3 - результат некоторого намола материала высокоглиноземистых мелющих тел. Колебания в содержании этих примесей могут привести к колебаниям в положении температуры точки Кюри материалов, значений их диэлектрической проницаемости и температурной стабильности.. Содержание примесей в спеке во многом определяется качеством исходного сырья и не поддается регулированию в процессе производства, а степень их влияния на параметры керамики сравнима с влиянием специально вводимых добавок. Поэтому необходимо стремиться к минимальному содержанию примесей в сырье.

По аналогичной технологической схеме во вращающихся печах изготавливаются спек титаната кальция и некоторые другие крупнотоннажные спеки. Путем реакции в твердой фазе синтезируются такие соединения, как $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $BaSnO_3$, $CaSnO_3$, $SrTiO_3$, сложные свинецсодержащие соединения и твердые растворы. При относительно малых количествах потребляемых продуктов их синтез проводят не во вращающихся печах, а в электрических печах туннельного или камерного типа. Для уменьшения занимаемого объема при обжиге из смеси предварительно прессуются брикеты при сравнительно невысоком удельном давлении (200-400 кг/см^2).

Разновидностью термического синтеза можно считать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или технологическое горение. Сущность этого метода заключается в том, что в качестве исходных берутся активные компоненты, приводящие к экзотермической реакции получения требуемого соединения.

Работы по получению исходных веществ для конденсаторной керамики - $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$ и других - показали возможность применения метода СВС для их синтеза [251]. В качестве примера покажем, что синтез $BaTiO_3$ из смеси BaO_2, Ti и TiO_2 проходит при одновременном протекании трех экзотермических реакций:

$$BaO_2 + 0{,}5TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + 563 \text{ кал/г};$$
$$y(BaO + TiO_2) \rightarrow yBaTiO_3 + 160{,}5 \text{ кал/г};$$
$$x(BaO_2 + TiO_2) \rightarrow x(BaTiO_3 + 0{,}5O_2) + 74{,}7 \text{ кал/г}.$$

Соответствия состава и структуры получаемых продуктов заданным значениям можно добиться рациональным выбором соотношения компонентов и режима синтеза. Однако продукты получаются грубодисперсными и не имеют преимуществ против термически синтезированных соединений; в то же время для метода СВС необходимо применять более дорогое сырье.

5.1.2 Химические методы синтеза исходных соединений

Химические методы синтеза исходных соединений основаны на том, что их получают путем выделения из растворов за счет различных химических реакций. Преимущества химических методов перед термическими в основном заключаются в следующем [252]:

- за счет одновременного выделения всех компонентов соединений из растворов достигается большая однородность их распределения;

- изменением условий осаждения регулируется дисперсность прокаленных порошков, размер частиц уменьшается до субмикронных значений;

- отсутствие помольных операций при изготовлении исходной смеси (шихты) обеспечивает высокую чистоту конечных продуктов;

- выделенные из растворов соединения отличаются повышенной реакционной способностью, что приводит к образованию заданных составов при более низких температурах.

Существует большое число методов химического синтеза сложных оксидных соединений, являющихся основой конденсаторной керамики. Обзор этих методов приведен в [252]. Здесь мы кратко остановимся на наиболее распространенных технологиях.

Метод совместного осаждения. Этод метод основан на взаимодействии щелочных агентов с водными растворами солей, содержащих катионы различных металлов в том соотношении, которое необходимо получить в готовом материале. В качестве осадителей применяют растворы щелочей, соды, гидроксида аммония и его смесей с карбонатом аммония. Полученный осадок подвергают термообработке. Примеры синтеза твердых растворов $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ и соединений $BaLn_2Ti_4O_{12}$ путем совместного осаждения даны в п.2.3.2. На рис.5.2 приведена технологическая схема получения твердых растворов алюмината лантана - титаната кальция.

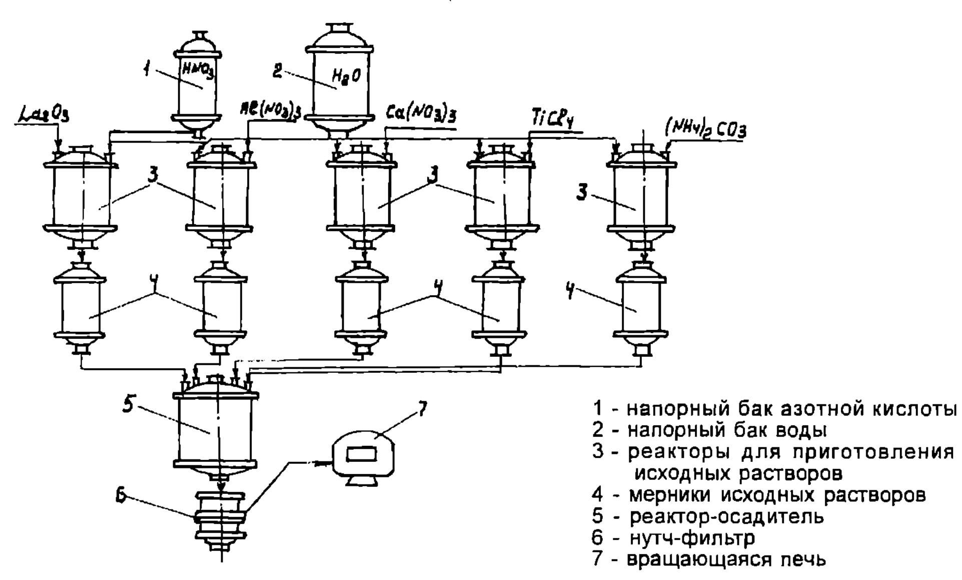


Рис. 5.2 Технологическая схема получения твердых растворов $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ методом совместного осаждения

Помимо указанных выше веществ, совместным осаждением получают титанат циркония, твердые растворы - основы пьезокерамики типа ЦТС и другие; ряд процессов доведен до промышленного производства.

Осаждение компонентов из растворов на твердую фазу (полукерамический метод). Сущность его заключается в осаждении различных соединений из растворов на заранее суспензированные в этих растворах твердые оксиды, гидроксиды или карбонаты металлов [252]. При этом между компонентами шихты обычно происходит взаимодействие, поэтому для образования из нее соединений и твердых растворов требуются более низкие температуры прокалки. Наибольший интерес представляет процесс выделения соединений из растворов на твердую фазу путем взаимодействия с осадителем. Этот процесс особенно эффективен при синтезе ниобатов. При осаждении на пентоксид ниобия карбонатов двухвалентных металлов получают шихту для синтеза пирониобата, магнониобата свинца, метаниобатов свинца и щелочноземельных металлов и других.

Оксалатный метод. Он основан на выделении из растворов труднорастворимых щавелевокислых комплексов, содержащих титан,

цирконий, алюминий, щелочноземельные и другие металлы, и на их термическом разложении. Этому методу посвящена обширная литература, в основном собранная в [252].

Наибольшее значение оксалатный метод приобрел при синтезе титаната бария. Титанилоксалат бария $BaC_2O_4TiO(C_2O_4)\cdot 4H_2O$,или $BaTiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O$, можно синтезировать взаимодействием хлоридов бария и титана со щавелевой кислотой на холоду или при нагревании до 60-80° С. В промышленных условиях титанилоксалат бария производят сливанием растворов хлоридов титана и бария с нагретым до 80° С раствором щавелевой кислоты или путем вливания раствора щавелевой кислоты в смесь хлоридов [71, 253].

Важное значение имеет режим термообработки титанилоксалата. При нагревании титанилоксалат бария сначала обезвоживается при 200-300° С, затем происходит его разложение (700° С) с образованием промежуточных соединений, которые при 1000° С превращаются в $BaTiO_3$ [254]. Режим прокалки оказывает решающее влияние на дисперсность полученного порошка: повышение температуры прокалки приводит к спеканию частиц и уменьшению удельной поверхности порошка от 3-4 м^2/г до 1-2 м^2/г.

Оксалатным методом получают также титанаты кальция [255] и стронция; возможно получение более сложных смешанных титанилоксалатов щелочноземельных металлов, а также смешанных титанил- и цирконилоксалатов.

Золь-гель процесс. Этот способ основан на переводе свежеосажденных соединений (обычно гидроксидов) в коллоидное состояние. Для образования золей используют длительную пептизацию осадков в воде, кислотах, растворах солей или электроионизацию (электродиализ). Удаление воды из золей с переводом их в гели, а затем в сыпучие порошки проводится сушкой или экстракцией воды органическими растворителями с последующей прокалкой. Метод дает возможность получать мелкодисперсные порошки соединений заданного состава. Он может быть подразделен на две разновидности: с использованием неорганических исходных материалов и с использованием металлорганических соединений - алкоголятов (алкоксидный синтез).

По технологии с использованием неорганических веществ возможно получать титанаты щелочноземельных металлов; делались попытки получения твердых растворов соединений.

Например, для синтеза титаната бария к водному раствору хлорида титана при непрерывном перемешивании добавляют водный раствор осадителя (NH_4OH, $NaOH$ и др.). Затем к суспензии образующегося гидроксида добавляют при перемешивании водный раствор, содержащий катионы Ba^{2+} (в частности, $BaCl_2$). Образующийся осадок фильтруют, промывают, высушивают и прокаливают. Процесс может быть выражен следующей схемой:

$$TiOCl_2\cdot nH_2O + Ba^{2+} + 2Cl + 2NH_4OH \rightarrow yBaO\cdot TiO_2\cdot nH_2O + 2NH_4Cl.$$

Полученный после промывки и сушки порошок имеет высокую удельную поверхность, до 200 м^2/г; величина $S_{уд}$ резко уменьшается с повышением температуры и времени термообработки (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Изменение дисперсности порошка $BaTiO_3$ в результате термообработки (по данным Л.Е.Кадеминой)

Режим термообработки	100° С 2ч	900° С 2ч	900° С 10ч	1050° С 2ч	1050° С 10ч
Удельная поверхность, м^2/г	19,5	10,5	8,0	7,1	7,0

Уменьшение $S_{уд}$ происходит как за счет увеличения размера частиц, так и за счет образования агломератов частиц. Свойства титаната кальция, полученного по той же технологии, описаны в [256].

Алкоксидный синтез. Наиболее перспективным направлением золь-гель процесса является метод с использованием алкоголятов металлов. Технология алкоксидного синтеза включает в себя следующие стадии:

- приготовление смешанных сложных растворов в органическом растворителе, включающих в себя все элементы будущих оксидных соединений в необходимой пропорции;
- гидролиз растворов;
- термообработка продуктов гидролиза.

В качестве исходных веществ для синтеза титанатов применяют этилаты, бутилаты, пропионаты металлов; в частности, для синтеза титаната бария могут быть использованы тетрабутоксититан $Ti(OBu)_4$, металлический барий или $Ba(OH)_2$ или $Ba(OBu)_2$.

Полученные порошки отличаются высокой дисперсностью ($S_{уд} \approx 20\text{-}30$ м^2/г). Дисперсность может быть уменьшена при прокалке.

Алкоксидная технология успешно применяется для синтеза титанатов щелочноземельных металлов и свинца, сложных перовскитов, твердых растворов типа ЦТС и твердых растворов на основе $BaTiO_3$ и многих других композиций [257-259].

Гидротермальный синтез. Этот метод основан на реакциях гетерогенного взаимодействия, протекающих в специальных условиях между гидроксидами или оксидами алюминия, титана, ниобия, циркония, находящимися в твердой фазе, и ионами металлов, присутствующими в растворах солей или оснований. В качестве специальных условий выступают высокая температура (200-400° С) и высокое давление (до 300-500 атм), т.е. реакция проходит в автоклавах. При использовании гидроксидов образование, например, титаната бария описывается реакцией:

$$O=Ti\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + \begin{matrix}OH\diagdown\\ OH\diagup\end{matrix}Ba \rightarrow O=Ti\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Ba + 2H_2O$$

Исследование кинетики этой реакции показывает, что получение $BaTiO_3$ происходит без образования промежуточных фаз [260]. Для выделения полученного соединения необходима сушка или термообработка осадка.

Путем гидротермального синтеза можно получать широкую гамму соединений, применяемых для электронной керамики, включая метатитанаты ЩЗМ и свинца, цирконаты свинца, бария и стронция и многие другие, а также ряд сложных композиций, в том числе материалы типа ЦТС [252]. Порошки полученных соединений имеют высокую дисперсность ($S_{уд}$ порядка нескольких десятков м^2/г), форму частиц, близкую к сферической, и узкое распределение частиц по размерам. Применение титаната бария гидротермального синтеза позволило вводить добавки, образующие зонально-оболочечную структуру стабильной сегнетокерамики, непосредственно при образовании литьевого шликера и тем самым получать монолитные конденсаторы с весьма тонкими слоями диэлектрика, толщиной до 3 мкм [232].

Химический синтез исходных соединений не исчерпывается перечисленными методами. Имеются данные об успешном применении распылительной сушки растворов, в том числе и ее разновидности - распылительного обжига, отличающегося более высокими температурами его проведения (600-800° С), плазмохимических процессов, криохимического

процесса (вымораживание солей) и некоторых других технологий, подробная библиография по которым дана в [252].

Выбор того или иного метода синтеза определяется технико-экономическими соображениями в каждом конкретном случае.

5.2. Приготовление керамических масс

5.2.1. Основные свойства порошков керамических материалов

5.2.1.1. Характеристики порошков

Начальным процессом керамической технологии является приготовление керамической массы - порошка однородной смеси тонкодисперсных сырьевых компонентов. С учетом вышеизложенного, в современной технологии керамическая масса представляет собой смесь порошков одного или нескольких заранее синтезированных соединений и твердых растворов и относительно малого количества добавок, вводимых также в виде порошков.

Характеристики порошков керамических масс имеют исключительно важное значение для последующих этапов технологии, поэтому на них нужно остановиться подробнее. Помимо химического состава, порошки характеризуются дисперсностью, т.е. размерами зерен порошка, и морфологией, т.е. формой и взаимным расположением составляющих порошок отдельных кристаллов веществ.

В современном производстве керамических конденсаторов применяются высокодисперсные порошки с размерами частиц порядка 1 мкм и менее. Такие порошки часто выделяют в отдельный класс материалов, т.к. им присущ ряд характерных свойств, не зависящих от вещества порошка. Специфика этих свойств усиливается по мере уменьшения размера частиц и заключается в доминировании поверхностных свойств над другими физико-химическими свойствами, чем объясняется высокая активность порошков при разного рода взаимодействиях. Свойства поверхности обусловлены методами получения и природой материала порошка [261].

По мере повышения дисперсности усиливается взаимодействие между частицами порошка, приводящее к их агрегированию. Основной причиной агрегирования порошков является стремление системы к уменьшению ее поверхностной энергии, что и происходит при слипании отдельных порошинок.

Непосредственно процесс агрегирования (окомкования) порошков происходит под действием сил когезии (сил Ван-дер-Ваальса), кулоновского взаимодействия, если частицы заряжены, механического взаимодействия [262]. Связь между порошинками может оказаться настолько прочной, что разъединить их невозможно, и тогда приходится иметь дело с частицами - агрегатами как с целым. Каждый такой агрегат помимо некоторого среднего размера и внешней поверхности имеет еще и развитую внутреннюю поверхность, которую необходимо учитывать.

К характеристикам дисперсности относят гранулометрический состав порошка, т.е. относительное содержание фракций частиц того или иного размера, и удельную поверхность $S_{уд}$, представляющую собой суммарную поверхность частиц порошка массой 1 г. Если предположить, что однородный порошок представляет собой совокупность сферических частиц одного размера, то диаметр таких частиц будет связан с удельной поверхностью соотношением

$$d = \frac{6}{\rho S_{уд}}, \qquad (5.1)$$

где ρ - плотность вещества порошка, г/м^3, Sуд - удельная поверхность, м^2/г.

Величину d, определенную таким образом, принимают за средний диаметр частиц. В случае тонкодисперсных порошков по соображениям, изложенным выше, понятия среднего размера частицы, размера частицы и гранулометрического состава несколько условны.

5.2.1.2. Методы определения характеристик порошков

Среди методов определения характеристик порошков наибольшее распространение имеют седиментометрические методы анализа их гранулометрического состава и методы определения удельной поверхности по газопроницаемости и по адсорбции газов (метод БЭТ).

Наиболее простой и оперативный способ определения дисперсности порошков - по измерению массы остатка порошка после просеивания пробы через сито с определенным размером ячейки - недостаточно информативен, т.к. современные керамические массы после тонкого помола проходят через самые мелкие сетки. В некоторых случаях качество измельчения порошка косвенно оценивается остатком на наиболее мелких ситах - 0045 или 0056, который имеет величину ≈ 0,1%.

Седиментометрический (седиментационный) анализ основан на законе Стокса, выражающем зависимость между скоростью оседания микроскопических частиц в вязкой среде и параметрами частиц и среды.

В начальный момент оседания частица движется с некоторым ускорением, зависящим от ее плотности и вязкости среды. Одновременно с возрастанием скорости движения увеличивается сила сопротивления среды, ускорение уменьшается до нуля и частица начинает двигаться равномерно со скоростью

$$v = \frac{H}{t} = \frac{2g(\rho_{тв} - \rho_{ж})\, r^2}{9\eta}, \qquad (5.2)$$

где H - высота оседания, t - время оседания, g - ускорение силы тяжести, $\rho_{тв}$ - плотность оседающей частицы, $\rho_{ж}$ - плотность среды оседания, η - вязкость среды оседания, r - радиус частицы. Из этого выражения можно определить радиус частицы

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho_{тв} - \rho_{ж})\, t}} \qquad (5.3)$$

Формулы (5.2), (5.3) справедливы при условии, что каждая частица оседает независимо от других.

Седиментационный анализ порошков в вязкой спокойной жидкости может быть проведен практически в пределах размеров частиц от 1 до 100 мкм.

Закон Стокса выведен из предположения о шарообразной форме частиц. Форма реальных порошинок обычно далека от шарообразной, но это не препятствует применению закона Стокса, если предположить вместо реальной порошинки, оседающей с определенной скоростью, сферическую из того же материала, оседающую с той же скоростью. Диаметр такой сферы называют эквивалентным, или стоксовским [263].

Для проведения анализа исследуемый порошок взмучивают в дисперсионной жидкости, которая должна хорошо смачивать порошок, химически не реагировать с ним и образовывать достаточно устойчивые суспензии. Для анализа порошков неорганических веществ - оксидов, минералов и др. - наиболее распространенной жидкостью является вода.

Повышение устойчивости суспензий достигается путем введения небольших добавок поверхностно-активных веществ.

Седиментационный анализ подразделяется на две основные разновидности - по изменению веса осадка или концентрации исследуемого вещества в суспензии с течением времени оседания (весовые методы) и по изменению характера рассеяния света или более коротковолновых излучений в процессе оседания (фотометрические методы).

При весовых методах определяют зависимость веса осадка от времени (рис.5.3а), представляющую собой плавную кривую. Функция распределения частиц в суспензии по их эквивалентным (стоксовским) радиусам может быть представлена как [263]:

$$F(r) = - \frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2G}{dt^2} . \qquad (5.4)$$

Эта функция характеризует общее количество частиц в системе с радиусом, меньшим r_t; величину последнего рассчитывают по формуле Стокса (5.3). На рис 5.3в представлена дифференциальная кривая, описывающая относительное количество частиц той или иной фракции, а на рис.5.3б - интегральная кривая, каждая ордината которой соответствует относительному содержанию i-й фракции с радиусом от r_{max} до r_i. См. также рис.5.4.

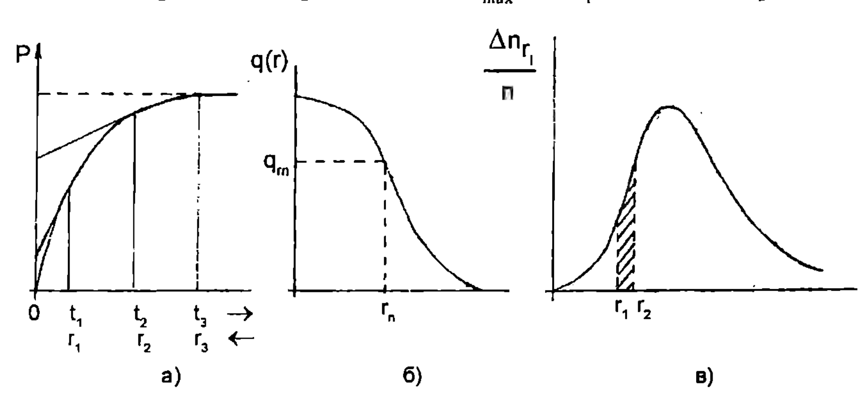


Рис. 5.3 Зависимость веса осадка от времени осаждения (а), интегральная (б) и дифференциальная (в) кривые седиментации

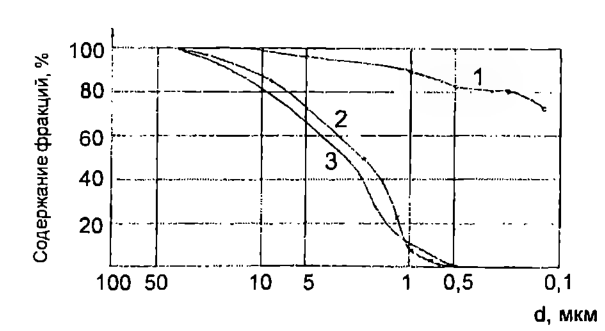


Рис. 5.4 Интегральные кривые распределения содержания фракций в порошке титаната бария, полученного алкоксидным методом.
1 - после сушки, $S_{уд}$ =25,1 м²/г;
2 - прокалка 1000°С, $S_{уд}$ =2,98 м²/г;
3 - прокалка 1100°С, $S_{уд}$ =1,11 м²/г.

В настоящее время большее распространение имеют приборы, основанные на фотометрическом методе. Принцип действия этих приборов заключается в следующем. Через кювету из прозрачного материала с суспензией порошка направляется пучок света. После прохождения кюветы ослабленный вследствие рассеяния на частицах порошка пучок света попадает в регистрирующее устройство. Возникающий фототок (или фотоэдс) сравнивают по

интенсивности с исходным. Степень ослабления интенсивности света на основании закона Ламберта может быть выражена соотношением

$$\ell g \frac{I_o}{I} = bc\ell \sum_{d_{min}}^{d_{max}} \gamma_i N_i d_i, \qquad (5.5)$$

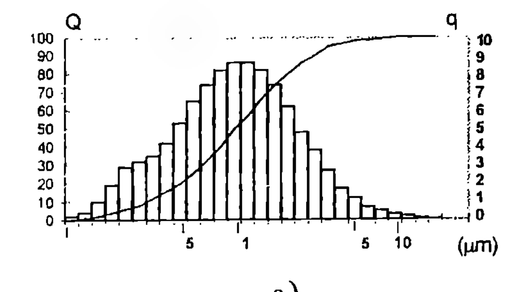
где I и I_o - интенсивности прошедшего и падающего света, с - концентрация вещества (массовая), b - постоянная формы и ориентации частиц, ℓ - длина пути света, N_i - число частиц с диаметром d_i, приходящееся на единицу массы, γ_i - коэффициент экстинкции (угасания) для частиц d_i. Величина экстинкции зависит от соотношения между размерами частиц и длиной волны излучения, формы частиц, коэффициентов преломления среды и суспензии и некоторых других факторов, поэтому коэффициент γ_i необходимо определять в каждом конкретном случае. Для разбавленных суспензий, когда оптическим взаимодействием между частицами можно пренебречь, величина γ не зависит от концентрации. Это позволяет получить сумму площадей проекций частиц как функцию времени, перестроив зависимость $\ell g I_o / I$ от времени в зависимость от стоксовского диаметра.

С целью расширения пределов измерения седиментометров в сторону меньших размеров частиц в соответствии с (5.3) можно увеличить силу тяжести, применяя осаждение в поле центробежной силы, создаваемой вращением кюветы с суспензией в центрифуге.

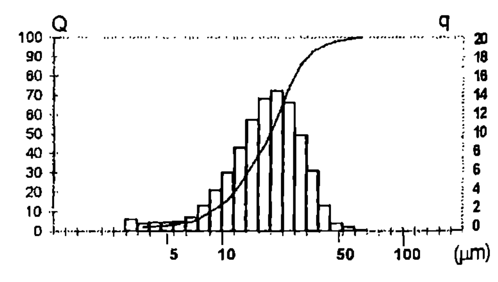
Законы оптики, заложенные в основу принципов фотоседиментации, справедливы при условии, что длина волны падающего света много меньше диаметра частиц. При анализе порошков субмикронных размеров для обеспечения указанного соотношения применяют облучение суспензии рентгеновскими лучами.

Современные приборы базируются на использовании лазерного или рентгеновского излучения; все параметры порошков рассчитываются компьютером и выдаются пользователю в виде распечаток и визуально - на экране монитора. Пример представления данных о гранулометрическом составе порошка - на рис.5.5, где Q и q - соответственно значения интегрального и дифференциального распределения размеров.

С учетом склонности тонкодисперсных порошков к агрегации, важное значение имеет способ подготовки пробы к анализу, который должен быть единообразным для той или иной группы порошков. Обычно кювету с суспензией порошка обрабатывают ультразвуком с целью разрушения непрочных агрегатов, могущих исказить результаты анализа.



а)



б)

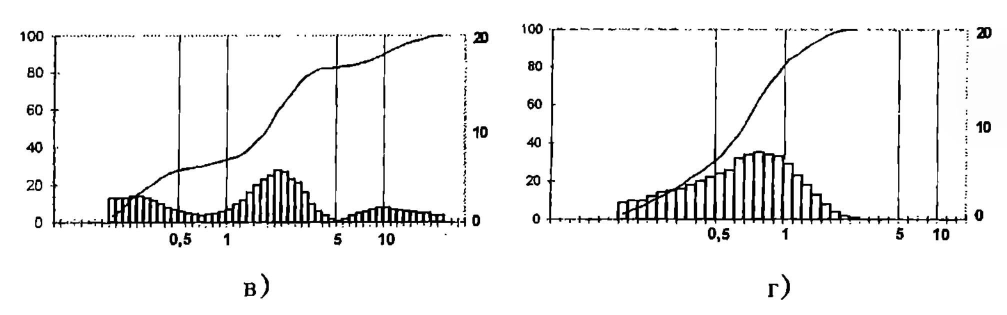


Рис. 5.5 Примеры кривых распределения частиц порошка титаната бария.
а) оксалатный титанат бария, б) оксалатный титанат бария, содержит агрегаты частиц, е) оксалатный титанат бария, фракция с агрегатами частиц, г) та же партия, после помола е планетарной мельнице в течение 3 час.

Определение удельной поверхности порошков. Среди различных методов определения удельной поверхности наибольшее распространение имеют методы, основанные на адсорбции газов, и методы, основанные на измерении газопроницаемости порошковых прессовок.

Адсорбционные методы являются наиболее точными и информативными. Удельная поверхность твердых тел может быть рассчитана по измерению физической адсорбции газов согласно выражению [261, 263]:

$$S_{уд} = \frac{x_m N}{P} \ell, \qquad (5.6)$$

где $S_{уд}$ - удельная поверхность, x_m - количество адсорбированного в монослое вещества, моль; P - масса исследуемого порошка, $N=6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ - число Авогадро; ℓ - площадка, занимаемая одной адсорбированной молекулой.

Таким образом, определение удельной поверхности сводится к измерению количества газа, физически сорбированного мономолекулярным слоем на поверхности твердого тела, x_m. В том случае, когда количество адсорбированного газа выражено его массой, то

$$S_{уд} = \frac{x_m N}{M\ P} \ell \cdot 10^{-20}\ [м^2/г], \qquad (5.7)$$

где M - молекулярный вес газа, г/см^3; x_m - в г; ℓ - в Å^2; P - в г. Если количество адсорбированного газа выражено в см^3 при нормальных условиях, то

$$S_{уд} = \frac{x_m}{22474} N\ell \cdot 10^{-20}\ [м^2/г]. \qquad (5.8)$$

Расчеты величины монослойного адсорбированного покрытия проводятся по методу Брунауэра-Эммета-Теллера - методу БЭТ (BET). Соответственно вся методика определения $S_{уд}$ получила название метода БЭТ.

В качестве адсорбирусмого газа - адсорбата - необходимо применять газ, не вступающий в химическое взаимодействие с исследуемым веществом. К таковым относятся инертные газы и в ряде случаев азот. При исследовании порошков соединений и масс, применяемых для конденсаторов и других керамических изделий электронной техники, удовлетворительные результаты получают с использованием азота или аргона. Из теории следует, что для

повышения точности и воспроизводимости результатов $S_{уд}$ следует измерять по физической сорбции газа при температуре, близкой к температуре его кипения (для азота -196°C). Для измерения количества адсорбированного газа x_m в настоящее время наиболее употребительны приборы газовой хроматографии, например отечественный хроматограф ГХ-1.

Метод БЭТ позволяет измерить полную поверхность частиц порошка, в том числе включая трещины, извилины, поры, открытые к поверхности частицы. Однако, широко применяются также более простые в аппаратурном оформлении методы измерения удельной поверхности порошков по газопроницаемости.

В этих методах измеряемой величиной является газопроницаемость образца, а удельную поверхность $S_{удгп}$ вычисляют. Таким образом определяют внешнюю "сглаженную" поверхность частиц без учета их шероховатости и тупиковой пористости, поэтому всегда $S_{удгп} \leq S_{уд}$БЭТ. Именно $S_{удгп}$ дает возможность воспользоваться выражением (5.1) для определения среднего размера частиц. Газопроницаемость измеряется на образцах порошка, подпрессованных при незначительном давлении. В основе расчетов поверхности по газопроницаемости лежит уравнение Козени-Кармана [263]

$$v = \frac{\theta^3}{(1 - \theta)^2} \cdot \frac{\Delta p}{K \eta \ell S^2_{удгп} \rho^2}, \quad (5.9)$$

где v - средняя скорость газа, θ - пористость образца, η - вязкость газа, Δp - перепад давления на образце, ℓ - высота образца, ρ - плотность, К - константа (постоянная Козени); обычно $K \approx 5$. Уравнение справедливо, если Δp невелико, а прессовка имеет форму цилиндра высотой ℓ. Опытные данные показывают, что для большинства порошковых прессовок существует область, в которой газопроницаемость мало зависит от их пористости и, следовательно, от давления подпрессовки. Для керамических порошков считают оптимальным давление 150 - 200 г/см² [261].

Наибольшее распространение получили два вида приборов для измерения $S_{удгп}$: приборы, основанные на определении перепада давления газа на образце при постоянной величине потока газа - приборы Товарова, Фишера (последний широко распространен за рубежом), и приборы, основанные на измерении времени истечения определенного количества газа при постоянном начальном давлении, при этом скорость и давление газа со временем меняются - приборы типа ПСХ - АДП, распространенные в отечественной промышленности.

Принцип действия прибора Фишера показан на схеме рис. 5.6.

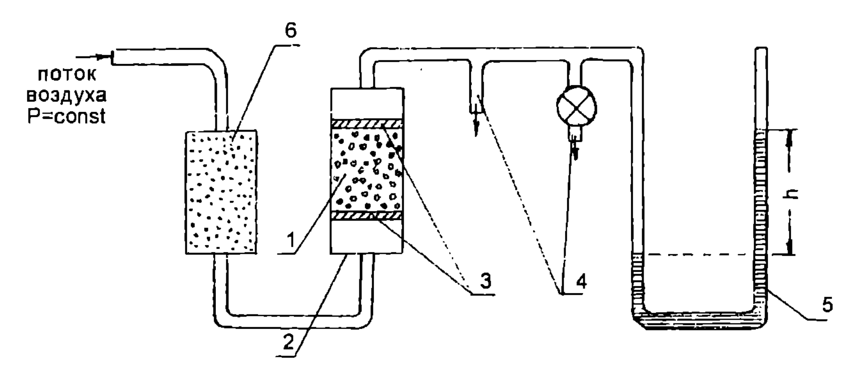


Рис. 5.6 Схема прибора Фишера

Образец 1, по весу равный плотности материала порошка, загружают в трубчатую кювету 2 и уплотняют между пористыми перегородками 3. Через кювету создается поток воздуха, давление которого поддерживается постоянным с помощью необходимых устройств. Воздух осушается газоосушителем 6. Пройдя кювету с образцом, воздух вытекает через трубки 4, сопротивление которых газовому потоку известно. Манометр 5 показывает сопротивление образца течению воздуха. По перепаду давления на манометре и по высоте образца определяют удельную поверхность.

Принцип действия приборов ПСХ - АДП приведен на рис. 5.7.

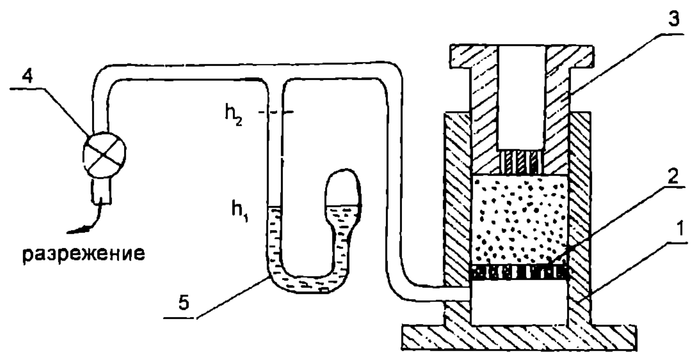


Рис. 5.7 Схема прибора АДП

В кювету 1 на кружок фильтровальной бумаги, положенной на решетку 2, загружают навеску порошка Р, равную 3,33ρ. При определении $S_{уд}$ смеси нескольких компонентов навеска рассчитывается по формуле

$$P = 3{,}33 \frac{1}{A/\rho_1 + B/\rho_2 + C/\rho_3 + \ldots}, \qquad (5.10)$$

где А, В, С и т.д. - содержание компонентов смеси в масс. процентах, а ρ_1, ρ_2, ρ_3, ... - их плотности. Слой порошка разравнивается и уплотняется весом плунжера 3. Затем плунжер удаляется из кюветы, открывается кран 4 и с помощью резиновой груши под материалом создается разрежение, регистрируемое манометром 5. После этого закрывают кран 4, и давление в системе уравновешивается за счет протекания воздуха извне через слой порошка. Секундомером определяется время, за которое происходит процесс выравнивания давления. Удельная поверхность рассчитывается по формуле

$$S_{уд} = K_п \frac{M_п \sqrt{\tau}}{P}, \qquad (5.11)$$

где $K_п$ - постоянная прибора, а $M_п$ - табличная характеристика, определяемая температурой окружающей среды и высотой навески, τ - время, с, Р - величина навески, г.

С учетом сказанного выше, методы измерения газопроницаемости позволяют определять эквивалентные величины $S_{удгп}$ и соответствующие им средние радиусы частиц. Наиболее эффективно применение этих приборов для определения сравнительных значений удельной поверхности в том или ином технологическом процессе.

Представляет интерес сравнение величин удельной поверхности порошков, полученных при различных способах измельчения (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Удельная поверхность и средний размер частиц порошка спека $BaTiO_3$, имеющего разную дисперсность (по данным О.В.Рубинштейна)

Способ измельчения	Метод измерения							
	По воздухопроницаемости (прибор АДП)		Седиментация (седиграф 5000D)	Метод БЭТ		Растровый электронный микроскоп		
	$S_{уд}$, $м^2/г$	Расчетн. средний размер частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм	$S_{уд}$, $м^2/г$	Расчетн. средний размер частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм	% частиц >2 мкм	% частиц <1 мкм
Атомайзер	0,22	4,8	5,8	0,87	1,19	-	-	-
Сухой помол, вибромельница 30 мин	0,34	3,1	3,3	1,34	0,77	1,6	30	35
Сухой помол, вибромельница 1 час	0,42	2,5	2,7	1,85	0,56	1,43	25	40
Сухой помол, вибромельница 2 часа	0,5	2,1	2,5	2,76	0,38	1,16	13	55
Мокрый помол, вибромельница KSK-g 10 час	0,76	1,4	1,4	5,69	0,18	0,7	единицы	≈100

Из таблицы видно, что средние диаметры частиц порошка, полученные по измерениям методом воздухопроницаемости и на седиграфе, практически совпадают, т.е. они представляют собой "стоксовские" диаметры частиц. Расчетный средний диаметр частиц, вычисленный из значений $S_{уд}$, полученных по методу БЭТ в соответствии с формулой (5.1), значительно отличается от стоксовского. Это естественно, т.к. по методу БЭТ измеряется вся удельная поверхность частиц, включая трещины, извилины, поры, открытые к поверхности частицы. При этом использование формулы (5.1) дает неверные результаты.

В таблице показаны также данные о размере частиц, полученные по просмотру порошка на растровом электронном микроскопе. Видно, что в этом случае средний диаметр частиц меньше стоксовского, что также вполне объяснимо. Величина $S_{уд}$, измеренная по методу БЭТ, значительно превышает результаты измерений по методу газопроницаемости.

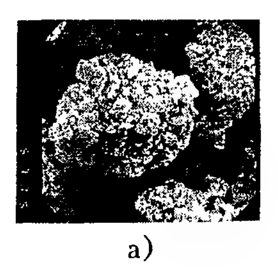
Применение того или иного метода измерения дисперсности порошков определяется последующими стадиями технологического процесса оформления заготовок. В тех случаях, когда эти процессы в значительной степени связаны с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), следует пользоваться определением $S_{уд}$ по методу БЭТ, т.к. при этом учитывается вся поверхность.

Для технологических приемов, в меньшей степени связанных с применением поверхностно-активных веществ, можно использовать методы измерения по воздухопроницаемости (прибор АДП). Для $S_{уд} \approx 1 м^2/г$ и

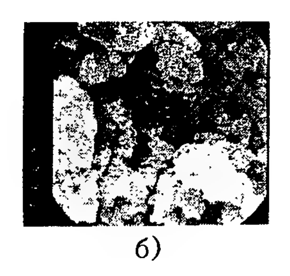
более (по АДП) этот метод становится неинформативным, и следует пользоваться данными БЭТ.

Морфологию частиц порошков определяют путем микроскопического анализа, т.е. просмотра специально подготовленных проб в оптическом или электронном микроскопе. Таким анализом можно также определять и гранулометрический состав порошков, применяя компьютерные методы обработки изображений. Для порошков керамики в современных технологиях наиболее информативны электронно-микроскопические методы, позволяющие судить о форме и размерах частиц со средним диаметром менее 1 мкм.

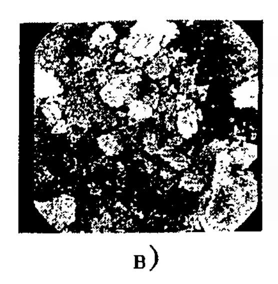
На рис.5.8 и 5.9 приведены микрофотографии порошков титаната бария, полученных по различным технологиям.



а)

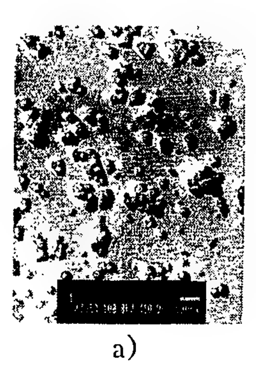


б)

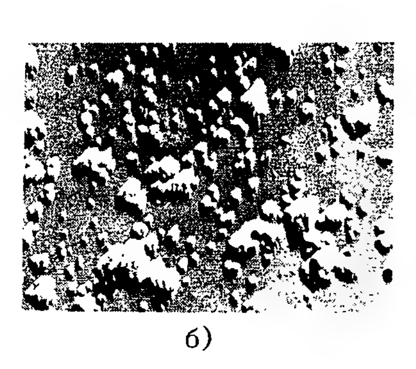


в)

Рис. 5.8 Электронно-микроскопические фотографии порошков титаната бария. а) оксалатный титанат бария, прокаленный при 1150°С (спеченные агрегаты частиц); б) тонкая структура гранулы, x10000; в) порошок оксалатного $BaTiO_3$ после прокалки и помола в вибромельнице, x3000



а)



б)

Рис. 5.9 Электронно-микроскопические фотографии порошка титаната бария. а) порошок титаната бария, полученного алкоксидным методом; б) порошок титаната бария, полученного по золь-гель технологии с использованием неорганических реактивов

5.2.2. Помол керамических масс

5.2.2.1. Основы физики измельчения

Помол керамических масс является важнейшей операцией технологического процесса изготовления любых керамических изделий. Эта операция включает в себя измельчение исходных материалов, взятых в необходимых пропорциях, а также смешение всех компонентов, входящих в состав керамической массы. Определяющим процессом является измельчение. Измельчению подлежат не только смеси компонентов сырья, но и в некоторых случаях - полностью спеченный керамический материал. Среди процессов измельчения самым распространенным, особенно для получения высокодисперсных систем, является измельчение с помощью твердых и массивных, по сравнению с зернами материала, мелющих тел. Мелющие тела приводятся в движение относительно друг друга внешним источником энергии, а зерна материала разрушаются на их поверхности в результате

удара, раздавливания, истирания или раскалывания.

Опыт показывает, что в процессе диспергирования частицы измельчаемого материала претерпевают, помимо деформации разрушения, также и значительную долю пластических деформаций, приводящих даже к аморфизации их поверхности [264].

Раскалывание частиц твердых тел, подверженных механизму хрупкого разрушения, начинается с имеющихся на их поверхности дефектов в виде трещин (см. п. 2.3.6). Наиболее вероятным местом зарождения опасных трещин являются поверхностные слои на границе соприкосновения разрушаемой частицы со сдавливающим или ударяющим предметом. Вблизи поверхности сосредоточено основное количество дефектов, облегчающих образование трещин, а на границе контакта - наибольшие напряжения (рис.5.10). Длина трещин Гриффитса, имеющая для массивных тел порядок нескольких микрометров, слишком велика для частиц при тонком и сверхтонком диспергировании. Можно показать, что при уменьшении размеров частиц опасными становятся трещины все меньших размеров, хотя удельная работа образования все более короткой трещины возрастает [264]. Источником возникновения трещин при измельчении можно считать некоторый пластический сдвиг, предшествующий ее образованию.

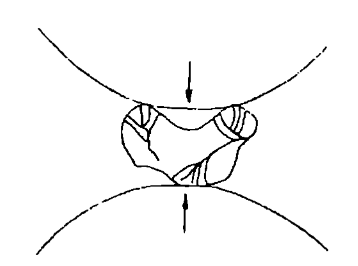


Рис. 5.10 Схема распространения трещин в частице неправильной формы, сдавленной мелющими телами

Рассмотрим энергетические соотношения в процессе измельчения (закон измельчения). Работа разрушения частиц порошков складывается из нескольких составляющих:

$$W = W_{упр} + W_{пласт} + W_S + W_K\,, \qquad (5.12)$$

где $W_{упр}$ и $W_{пласт}$ - работа упругой и пластической деформации, W_S - работа, затраченная на образование новой поверхности, W_K - работа, затраченная на придание вновь образованным частицам кинетической энергии [99]. Если исключить из рассмотрения слагаемое W_K, характеризующее тип измельчителя, то в уравнении (5.12) необходимо учитывать три компонента суммарной энергии. Область дисперсности частиц, в которой справедлива та или иная форма закона измельчения, определяется величинами энергии упругой и пластической деформации и зависит от конкретного измельчаемого материала.

В том случае, когда происходит разрушение твердого тела размером X на частицы, суммарная поверхность которых равна aX^2, справедлив закон измельчения Кирпичева - Кика, согласно которому энергия разрушения определяется формулой:

$$W = \frac{\sigma_0^2}{2Y} V, \qquad (5.13)$$

где σ_0 - предел прочности, Y - модуль Юнга, V - объем тела.

Если предположить, что объем твердого тела, подвергающегося упругим деформациям, мал и пропорционален поверхности частиц, то прирост поверхности пропорционален действующей поверхности, и закон измельчения можно записать в виде

$$W = k\Delta S \qquad (5.14)$$

(закон Риттингера), где k - числовой коэффициент, ΔS - вновь образованная

поверхность.

В общем случае, если не учитывать изменения объема области пластических деформаций в связи с изменением размера частиц, справедлив двучленный закон измельчения (закон Ребиндера [265]):

$$W = \frac{\sigma_0^2}{2Y} V + k\Delta S. \qquad (5.15)$$

При этом первый член представляет собой затраты энергии на объемное деформирование твердого тела, второй - затраты энергии на неупругие деформации, работу сил трения и создание новых поверхностей.

При очень грубом помоле, когда поверхность невелика, превалируют затраты энергии в соответствии с законом Кирпичева - Кика. Критерием выполняемости закона Кирпичева - Кика может служить величина размера зерен, которая на несколько порядков превышает удвоенную толщину аморфного поверхностного слоя, равную при измельчении в воде нескольким нанометрам [264]. При меньших размерах частиц справедлив закон Риттингера.

Указанные законы выполняются при величине удельной поверхности $S_{уд} \leq 10$ м^2/г. При большей дисперсности порошков наблюдаются значительные отклонения от них.

В целом смысл законов измельчения заключается в соблюдении общего правила: дисперсность частиц тем больше, чем большая энергия затрачивается на этот процесс. Получить мелкодисперсный порошок при малых затратах энергии на помол невозможно.

Если максимальное количество энергии, получаемое частицей в единичном акте, определить равным $W_m \cdot V_m$, то часть этой энергии $W_п$ будет неизбежно расходоваться на пластические деформации и другие потери. Если при этом

$$W_m V_m \leq W_п + \frac{\sigma_0^2}{2Y} V_m \quad , \qquad (5.16)$$

то измельчение частиц, объем которых меньше V_m, может происходить только усталостным путем, что вызывает резкий рост затрат энергии на этот процесс для частиц таких размеров. Поэтому можно считать, что частицы объемом $V < V_m$ вообще не измельчаются. Таких частиц, потребляющих энергию, но практически не измельчающихся, с увеличением дисперсности порошков накапливается все больше [264].

Кроме того, энергия затрачивается также на преодоление сил взаимодействия между частицами порошков, увеличивающихся по мере повышения дисперсности последних. Силы взаимодействия между частицами порошка могут оказаться настолько значительными, что они приводят к слипанию отдельных порошинок и образованию агрегатов, т.е. к уменьшению поверхностной энергии системы (см. п. 5.2.1).

Интенсивность измельчения повышается с введением в состав среды при помоле воды ("мокрый" помол) или поверхностно-активных веществ (ПАВ), например спиртов. Вода или ПАВ оказывают расклинивающее действие, способствуя развитию трещин и препятствуя слипанию частиц порошков, т.е. они понижают поверхностную энергию системы [265].

Следует отметить, что при помоле конденсаторных керамических масс, как правило, отсутствует стадия грубого измельчения, т.к. техпроцесс базируется на применении оксидов и солей в виде достаточно высокодисперсных порошков.

5.2.2.2. Оборудование для измельчения

В настоящее время в конденсаторном производстве используются, в основном, следующие типы помольных агрегатов:

- ротационные шаровые мельницы;
- вибрационные мельницы сухого помола;
- вибрационные мельницы мокрого помола.

Широко распространенные струйные мельницы применяются в основном при измельчении однокомпонентных сырьевых материалов, например титаната бария.

Ротационная шаровая мельница состоит из барабана, футерованного изнутри кирпичом из износостойкой (как правило, высокоглиноземистой) керамики или износостойкой резиной. Привод мельниц осуществляется от индивидуального двигателя. Мельницы небольших размеров размещаются на вращающихся валках.

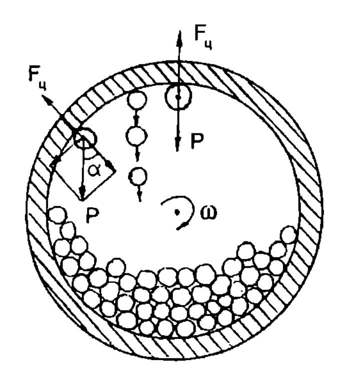


Рис. 5.11 Принцип действия ротационной шаровой мельницы

Работа мельницы основана на дробящем действии падающих шаров, а также на истирании зерен порошка мелющими телами (рис.5.11). В процессе помола на мелющие тела действуют две силы: центробежная $F_ц = m\omega^2 D/2$, где m - масса шара, ω - угловая скорость вращения мельницы, D - диаметр загрузочной камеры, и сила тяжести $P = mg$. При $P > F_ц$ шар падает и, сталкиваясь с другими шарами, производит разрушение частиц порошка посредством удара или истирания. В предельном случае $P = F_ц$, откуда можно вычислить оптимальную скорость вращения цилиндрического барабана мельницы

$$n_0 = \frac{42{,}3}{\sqrt{D[м]}} \text{ об/мин.} \qquad (5.17)$$

При меньшей скорости вращения шары падают с меньшей высоты, т.е. имеют при столкновении меньшую кинетическую энергию, а при $n > n_0$ шары прижимаются к стенкам барабана и не участвуют в помоле.

При мокром помоле вода ослабляет удар шаров, вследствие чего преобладает эффект истирания частиц между шарами. Истирающее действие шаров при мокром помоле более интенсивно благодаря расклинивающему действию воды, попадающей в микротрещины керамических частиц. Для истирания не требуется большая масса мелющих тел, а нужна их большая поверхность. Поэтому вместо шаров в качестве мелющих тел целесообразно применять цилиндрические тела - цильбепсы. При помоле цильбепсами их соприкосновение друг с другом и истирание массы между ними происходит по линии, а не в точке, как при помоле шарами, и, следовательно, может быть получена более тонкодисперсная масса.

Достижение высокой степени дисперсности порошка при помоле в шаровых мельницах сопровождается некоторыми нежелательными явлениями. С ростом дисперсности порошков интенсивность помола уменьшается и сильно возрастает намол футеровки и мелющих тел, что приводит к ухудшению электрических характеристик материалов, как это показано на рис. 5.12 для керамики $CaTiO_3$. Длительность мокрого помола очень велика - от 24 до

72 часов; при изготовлении тонкодисперсных материалов - до 100 часов.

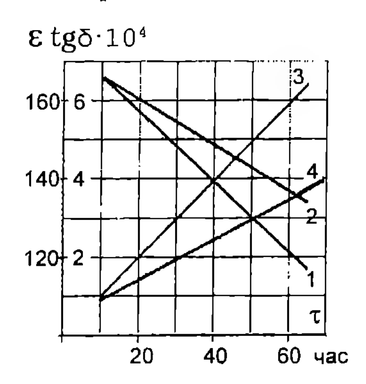


Рис. 5.12 Зависимость ε (1,2) и tgδ (3,4) от длительности мокрого помола в ротационной шаровой мельнице кремневой галькой (1,3) и ультрафарфоровыми шарами (2,4)

Одним из основных видов оборудования для приготовления керамических масс сухим способом являются вибрационные мельницы [5]. Вибрационные мельницы представляют собой стальные контейнеры из износостойкой легированной стали или футерованные изнутри износостойкой резиной. При помощи специальных эксцентриковых или дебалансных механизмов мельнице сообщается интенсивное возвратно-поступательное движение (вибрация), в процессе которого при столкновениях между мелющими телами происходит измельчение частиц массы. Схема дебалансной вибромельницы приведена на рис. 5.13.

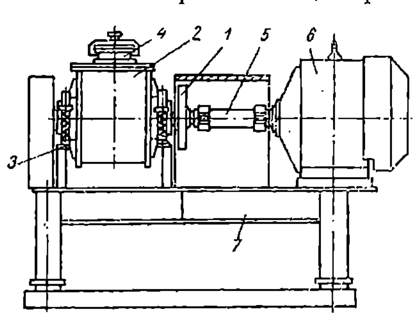


Рис. 5.13 Схема дебалансной вибромельницы емкостью 10 л.

1 - вибратор, 2 - корпус, 3 - пружины, 4 - загрузочный люк, 5 - гибкий шланг, 6 - электродвигатель, 7 - рама

При малой частоте колебаний шары и масса колеблются только около средних положений. С возрастанием частоты характер движения загрузки меняется. Под действием импульсов, сообщаемых стенками корпуса и вибратором, мелющие тела и зерна измельчаемого материала подбрасываются, сталкиваются и отталкиваются, вращаясь вокруг своей оси и скользя вдоль стенок корпуса. Многообразие движения загрузки обеспечивает быстрое и равномерное смешение компонентов керамической массы.

Вибромельницы сухого помола работают с частотой вибрации 25 и 50 Гц. Амплитуда колебаний - до 4 мм.

При вибропомоле используют мелющие тела в виде шаров из закаленной стали для шарикоподшипников. Учитывая, что размер частиц исходных материалов для приготовления конденсаторных масс не превышает 0,1 - 0,3 мм, помол производят, в основном, шарами диаметром 5 - 8 мм. При этом может применяться набор шаров разного диаметра. Соотношение по объему шаров и материала близко к 1:1. Соотношение масс шаров и материала в каждом случае определяется опытным путем, но приближенно оно колеблется для титаносодержащих или ниобийсодержащих материалов в пределах от 1:4 до 1:7.

При помоле керамических масс стальными шарами единственным материалом намола мелющих тел является железо, намол которого составляет 0,1 - 0,2 %, причем оно содержится не в виде массивных частиц, а в столь же тонкодисперсном состоянии, как и компоненты керамики. Малое количество железа не оказывает существенного влияния на надежность и другие характеристики диэлектрика.

В принципе вибромельницы сухого помола могут использоваться и для мокрого помола, однако при этом применение стальных шаров исключается. Дисперсность порошков может быть увеличена в случае сухого помола при добавке поверхностно-активных веществ.

Средний размер частиц, достигаемый при сухом помоле, составляет 2-3 мкм. Технология сухого вибропомола имеет преимущества вследствие малой длительности процесса (1-2 часа), отсутствия воды и связанных с увлажнением операций сушки порошка.

Для мокрого помола применяют вибрационные мельницы специальных конструкций с загрузочными объемами, выполненными из нержавеющей стали или футерованными износостойкой резиной. Часто такие мельницы работают в комплекте с насосами, перекачивающими шликер в процессе смешения и помола и тем самым улучшающими однородность распределения компонентов массы. Эти мельницы обеспечивают высокую дисперсность порошков материала (удельная поверхность по БЭТ ≈ 2 - 4 м^2/г достигается за 8-10 часов помола, при этом средний размер частиц по седиграфу составляет ≈1 мкм). Помол производится цильбепсами из высокоглиноземистой керамики или диоксида циркония.

Применение этих мелющих тел обеспечивает наименьший намол посторонних примесей в керамическую массу. Намол материала мелющих тел определяется истираемостью последних, или относительным уменьшением массы (объема) загружаемых шаров в процессе помола. Истираемость цильбепсов из высокоглиноземистой керамики, изготавливаемых по специальной технологии, составляет за время помола (10-20 часов) 0,3 - 1%, что не вносит существенных загрязнений в материал.

Высокой стойкостью к истиранию обладают мелющие тела на основе диоксида циркония, например из материала цирмонит производства фирмы "Ферро" (США). Они представляют собой по составу диоксид циркония, стабилизированный оксидами редких земель. На рис. 5.14 приведена зависимость истираемости этих мелющих тел от времени помола, взятая из данных каталога фирмы за 1996 г.

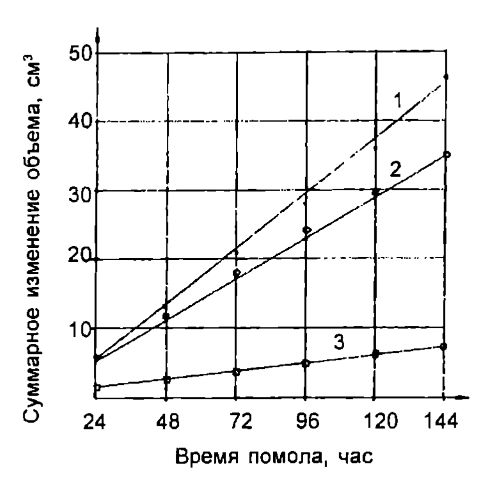


Рис. 5.14 Намол материала мелющих тел - стержней Ø 1/2 дюйма при помоле в 5-литровой мельнице (по данным фирмы "Ферро").

1 - высокоглиноземистая керамика, 2 - диоксид циркония, стабилизированный магнием, 3 - цирмонит

Вышеперечисленные процессы протекают при энергонапряженности помола до 0,1 кВт на 1 кг измельчаемого материала. Более высокие значения энергозатрат, приходящихся на единицу веса материала, и, следовательно, более высокая дисперсность массы достигаются при использовании механохимической активации.

5.3. Механоактивация конденсаторной керамики

Механоактивация неорганических веществ может быть представлена как основная часть их механохимии, изучающей химические процессы, происходящие в момент механического воздействия на твердое вещество, и влияние предварительной механической обработки на реакционную способность и характеристики веществ [266].

Собственно механоактивация представляет собой обработку порошков в мельницах с высокой энергонапряженностью, позволяющую достичь высоких степеней их диспергирования.

Процесс диспергирования в аппаратах с небольшим значением энергонапряженности, т.е. в отсутствие упруго-пластических деформаций, определяется законом Риттингера (5.14). При этом затраты энергии на измельчение 1 кг материала $w < 1$ кВт/кг. Кинетика диспергирования твердых веществ в высокоэнергонапряженных аппаратах описывается уравнением

$$S = S_{max} \, [1 - \exp(-k\tau)], \qquad (5.18)$$

где S_{max} -максимально достижимая в заданных условиях удельная поверхность материала, k - константа скорости диспергирования, зависящая от свойств материала, τ - время диспергирования [99, 264].

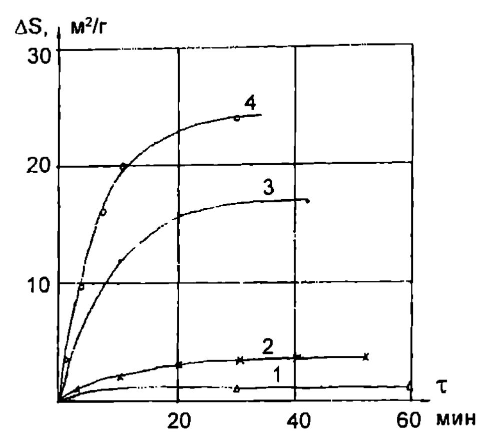


Рис. 5.15 Кинетика диспергирования титанатов стронция и бария в мельницах с различной энергонапряженностью.
1 - вибромельница, w=0,02 кВт/кг;
2 - виброэнергетическая мельница, w=0,6 кВт/кг;
3 - планетарно-центробежная мельница, w=2 кВт/кг;
4 - виброэнергетическая мельница, w=10 кВт/кг (по В.И.Лапшину)

Рис. 5.16 Зависимость величины максимально достижимой удельной поверхности титанатов стронция и бария от энергонапряженности мельницы-активатора (по В.И.Лапшину)

Эксперимент показывает, что для титанатов щелочноземельных элементов работа образования единицы новой поверхности составляет 100 Дж/м² и не зависит от энергонапряженности в широком (1 - 40) Вт/г диапазоне значений энергии (рис.5.15, 5.16).

Высокие значения дисперсности, полученные при механических воздействиях на порошки, достигаются в специальных аппаратах с планетарно-центробежным механизмом вращения. При этом максимально достижимое значение центробежного ускорения мелющих тел превышает 70 g (рис.5.17) [267].

Важнейшей проблемой механической активации конденсаторных материалов является намол материала мелющих тел и футеровки мельниц, неизбежный при столь высоких энергиях помола. Возможна футеровка рабочей камеры мельниц капролоном или другими органическими материалами, однако эта мера не исключает намола материала мелющих тел.

Среди эффектов, сопровождающих механоактивацию конденсаторных материалов, следует отметить, во-первых, снижение температуры

спекания материалов. На рис.5.18 показана кинетика спекания чистого титаната бария, обработанного в планетарно-центробежной мельнице (ПЦМ). Видно, что высокая плотность заготовок (95 - 96 % от теоретической) достигается при температуре ≈ 1300° С, что на 100 - 150° С ниже, чем у неактивированного $BaTiO_3$. Однако больших значений снижения температуры спекания достичь не удается. По-видимому, высокая дисперсность порошка является необходимым, но не достаточным условием значительного уменьшения температур спекания.

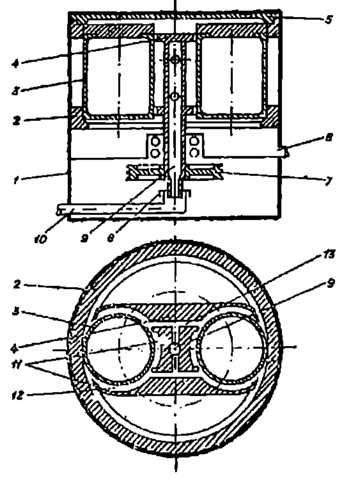


Рис. 5.17 Планетарно-центробежная мельница (схематическое изображение)
1 - корпус
2 - направляющие, на которые устанавливаются барабаны
3,4 - водило
5 - крышка камеры
6 - выход охлаждающей жидкости
7 - шкив
8 - сальник
9,13 - каналы водоохлаждения
10 - трубопровод для охлаждающей жидкости
11 - фрикционные вставки
12 - карманы обойм барабанов

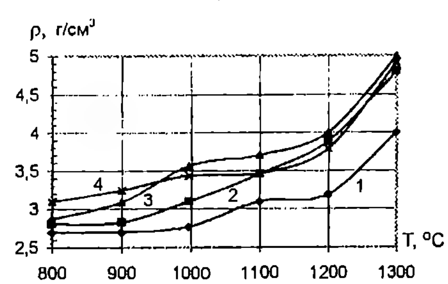


Рис. 5.18 Кинетика спекания механоактивированного $BaTiO_3$. Время обработки в ПЦМ:
1 - 1 мин., 2 - 5 мин., 3 - 15 мин., 4 - 20 мин
(по В.И.Лапшину)

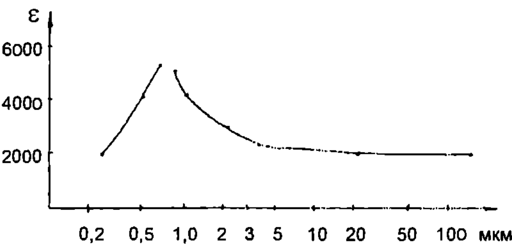


Рис. 5.19 Зависимость диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$ от величины зерна керамики

Интересными также являются эффекты химических реакций синтеза некоторых соединений в результате механоактивации. Так, по данным В.И.Лапшина, с целью получения высокой плотности (92 - 95 % от теоретической) и предотвращения диссоциации феррониобата свинца $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ при обработке шихтовых композиций в высокоэнергонапряженных (более 5 кВт/кг) активаторах с подводимыми к ним дозами механической энергии, большими 40 МДж/кг, протекает реакция образования феррониобата свинца, причем увеличение дозы вплоть до 200 МДж/кг при энергонапряженности W = 40 кВт/кг обеспечивает выход синтезированного продукта на уровне 50%. Это дает возможность исключения из технологических операций процедуры предварительного термического синтеза феррониобата свинца.

Возможность получения более высоких характеристик керамики на спеченных образцах, имеющих мелкозернистую структуру, базируется на эффектах влияния размера зерен на электрические свойства керамики, отмеченные авторами [268] (рис.5.19). Такие возможности, хотя они и не противоречат теоретическим представлениям [269], пока не были достигнуты на практике.

5.4. Оформление заготовок керамических конденсаторов методом литья керамической пленки

5.4.1. Литье керамической пленки

Большинство методов керамической технологии оформления конденсаторных заготовок (прессование, протяжка-экструзия, горячее и холодное литье) являются традиционными и подробно описаны в литературе [5, 99, 231]. Поэтому мы остановимся на технологии литья керамической пленки - первой стадии оформления заготовок керамических монолитных конденсаторов - наиболее распространенной и перспективной базовой конструкции керамических конденсаторов.

Среди многочисленных методов получения тонких пленок - ряда распылительных методик, седиментации (осаждение в поле искусственной силы тяжести), холодной и горячей прокатки и других - для изготовления керамических конденсаторов наибольшее распространение имеют различные вариации литья пленки из жидких шликеров.

Физико-химические основы метода литья пленки. Шликер для литья пленки представляет собой жидкую суспензию на водной или органической основе, характеризующуюся относительно малым содержанием пленкообразующего компонента (2 - 8 %) и большим количеством наполнителя - твердой фазы - частиц керамической массы. Поэтому масса должна быть размолота до тонкодисперсного состояния, $S_{уд} > 1 м^2/г$. Предпочтительным помольным агрегатом для диспергирования керамической массы являются виброэнергетические мельницы типа KSK-g или аналогичные им.

Для приготовления формовочного полуфабриката - литьевого шликера используются различные связующие вещества. В зависимости от состава жидкой фазы разделяют две основные группы шликеров: водные растворы связующих и пластифицирующих веществ и неводные растворы их в органических растворителях.

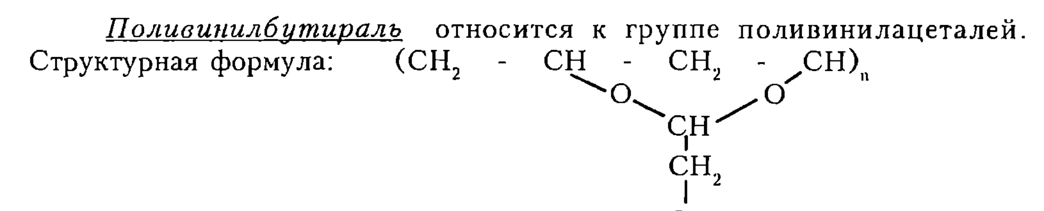
В случае водных шликеров улучшаются экологические показатели производства, а также уменьшается пожароопасность процесса. В то же время затруднение сушки отлитой пленки приводит к необходимости увеличения размеров литьевых машин. Для органических шликеров условия улетучивания жидкого компонента, как правило, более благоприятны, что дает возможность уменьшить размеры литьевых машин. При этом необходимо принимать меры к обеспечению экологической и пожарной безопасности производства.

Для водных шликеров одним из самых распространенных пластификаторов является поливиниловый спирт.

<u>Поливиниловый спирт</u>, $[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-]n$, является высокомолекулярным полимером. Он растворим в воде и нерастворим в органических растворителях, за исключением гликоля и глицерина. По консистенции он представляет собой белый порошок. В массу поливиниловый спирт вводится в виде водного раствора. Водный раствор поливинилового спирта образуется при нагревании смеси порошка с водой в необходимой концентрации. Поливиниловый спирт используется в технологии прессования заготовок и литья пленок.

Применяются и другие композиции. В отечественной промышленности наиболее широко используется метод литья пленки из шликера на основе органических растворителей, в частности, раствора синтетического каучука в смеси ацетона с бензином. Однако самое большое применение находят шликеры на основе раствора поливинилбутираля в этаноле.

Поливинилбутираль относится к группе поливинилацеталей. Структурная формула:



Наибольшее применение поливинилбутираль находит в технологии литья керамических пленок. В качестве пластификатора добавляют дибутиловый эфир себациновой кислоты (дибутилсебацинат); в состав жидкой фазы могут входить амилацетат или бутанол, а также поверхностно-активные вещества, например, анионоактивные эфиры фосфорной кислоты и др.

Как уже указывалось, удельная поверхность порошка керамической массы для литья тонких керамических пленок должна быть не менее 1 $м^2/г$. Ориентировочно гранулометрический состав порошка массы ограничивается интервалом от 0,5 до 2 мкм; содержание этой фракции частиц в массе должно составлять не менее 90%. Присутствие в массах более мелких частиц активизирует процесс агрегации порошка и при небольшом количестве связующего полимера может ухудшать текучесть литьевой суспензии.

Литьевые суспензии из керамических порошков представляют собой микрогетерогенные грубодисперсные системы с высокой концентрацией твердой фазы, в которых частицы разделены тонкими прослойками дисперсной среды. Одна из основных задач процесса приготовления литьевых суспензий - их диспергирование, т.е. дезагрегация частиц твердой фазы и их равномерное распределение в растворе высокомолекулярного полимера. От того, насколько полно произойдет разрушение агрегированных частиц керамического порошка при диспергировании, зависит устойчивость литьевых шликеров, а также рельеф и плотность отливаемых пленок. Литьевые суспензии характеризуются неудовлетворительной седиментационной устойчивостью вследствие трех основных причин:

- высокого удельного веса твердой фазы;
- значительной агрегации порошков;
- небольшого содержания связующего полимера, от 2 до 8% по отношению к твердой фазе.

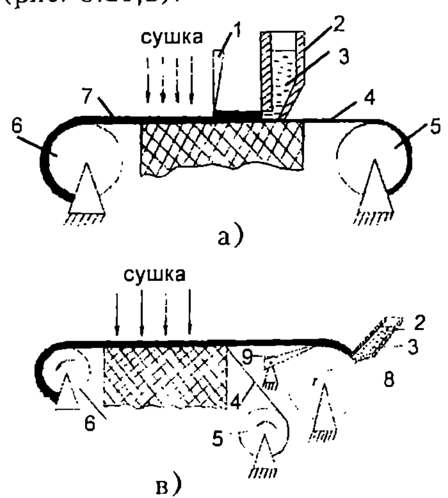
Для литья сверхтонких пленок приходится снижать вязкость литьевых суспензий, чтобы повысить качество их разлива на подложке. Это увеличивает скорость осаждения частиц и сдвигает процесс седиментации в нежелательную область. В технологии с применением поливинилбутирального связующего адсорбционные оболочки, состоящие из молекул поливинилбутираля, предотвращают укрупнение твердых частиц, а также замедляют седиментационное осаждение частиц в результате взаимодействия их с молекулами полимера, находящимися в растворе.

В отличие от других областей техники, где используются дисперсные системы с высоким содержанием пленкообразующего компонента (вплоть до 30-40 %), в керамические суспензии для отливки пленок поливинилбутираль вводится в небольших количествах. Ограничение содержания связующего материала в пленке необходимо для сохранения целостности многослойных заготовок в процессе обжига (при выгорании связки) и обеспечения минимальной пористости в обожженном диэлектрике. Недостаток связующего полимера в литьевых суспензиях может приводить к коагуляции частиц

твердой фазы, т.к. не будет хватать молекул поливинилбутираля для образования вокруг всех частиц защитных структурированных оболочек. Введение в состав шликера ПАВ позволяет компенсировать недостаток поливинилбутираля, наиболее полно блокируя активные центры поверхности керамических частиц, что приводит к сохранению седиментационной устойчивости литьевых суспензий.

Технологический процесс отливки пленок. Существует несколько технологических схем отливки пленок, однако почти все они основаны на свободном разливе жидкого шликера на движущуюся подложку с последующим отделением пленки от подложки [270].

На рис.5.20,а,б,в приведены схемы процесса отливки [99]. В первом случае (рис.5.20,а) толщина пленки регулируется специальным формующим ножом, выравнивающим слой шликера, во втором случае (рис.5.20,б) толщина пленки задается только размером литьевой щели бункера - фильеры. Схема литья на барабан применяется при изготовлении толстых пленок, толщиной 1-3 мм; пленка, снятая формующим ножом, укладывается на бумажную ленту (рис. 5.20,в).



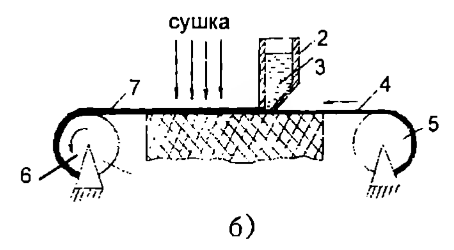


Рис. 5.20 Возможные схемы литья керамической пленки
а) регулирование толщины пленки с помощью формующего ножа, б) свободное литье пленки, в) литье пленки на барабан

1- формующий нож
2 - бункер с фильерой
3 - шликер
4 - подложка
5 - рулон с пленкой подложки
6 - рулон с отлитой пленкой
7 -отлитая пленка
8 - формующий барабан
9 - подрезающий нож

Требования к подложке для литья керамической пленки заключаются в необходимости соблюдения ровной, гладкой поверхности, к которой не прилипала бы керамика, и чтобы после подсушки пленка легко отделялась от подложки. В качестве подложки используются: непрерывная стальная лента, покрытая антиадгезионным слоем, полиэтилентерефталатная (лавсановая) пленка толщиной 20 - 25 мкм, пленка полиэтилена низкого давления и некоторые другие.

Образование раствора связующих веществ в жидкой фазе и получение литьевых суспензий - шликеров производится в специальных быстроходных смесителях.

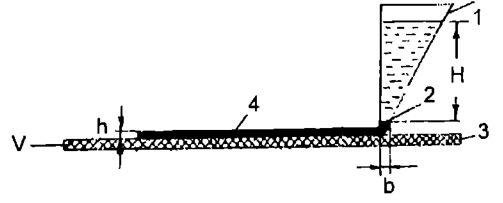


Рис. 5.21 Схема свободного разлива керамической пленки
1 - бункер, 2 - фильера, 3 - подложка, 4 - отлитая пленка

Рассмотрим принципиальную схему получения керамической пленки методом литья (рис. 5.21). Шликер заливают в бачок 1 (фильеру), имеющую отверстие 2 в виде щели шириной "b", которую можно регулировать с помощью микрометрических винтов. Шликер вытекает через щель 2 свободно под действием

силы тяжести и разливается на подложку 3, движущуюся со скоростью V. Для неизменности скорости истечения шликера v его уровень H в бачке - фильере поддерживается постоянным с помощью расходной емкости. Толщина пленки 4 определяется следующим выражением:

$$h = b\frac{v}{V} = \frac{b\mu\sqrt{2gH}}{V}, \qquad (5.19)$$

где g - ускорение силы тяжести; μ - коэффициент, характеризующий свойства шликера.

Таким образом, толщина пленки определяется шириной щели фильеры, скоростью движения подложки и скоростью истечения шликера, т.е. вязкостью шликера, и конструкцией литьевого узла машины. Шликер может разливаться на подложку под действием повышенного давления, создаваемого сжатым воздухом; при этом скорость отливки возрастает. Важными показателями шликера являются его вязкость и плотность, которые регулируются содержанием пленкообразователя, пластификатора и растворителя. При высокой вязкости шликер неравномерно растекается по подложке, пленка имеет неровности. В случае жидкого шликера снижается плотность пленки, возрастают усадочные коэффициенты. Поэтому вязкость шликера в каждом конкретном случае подбирается экспериментально. Скорость движения подложки обычно составляет 0,4 -0,6 м/мин; в промышленных агрегатах она может регулироваться в пределах 0,2 - 2,5 м/мин.

Отлитая пленка подсушивается с помощью горячего воздуха или лампами инфракрасной сушки, после чего она отделяется от подложки, сматывается в рулон и поступает на дальнейшие технологические операции.

Готовая пленка контролируется по механическим свойствам: прочность на разрыв 8-23 МПа, относительное удлинение до разрыва 1-3 мм. Важной характеристикой пленки является ее шероховатость: средняя высота неровностей не должна превышать 2 мкм. Пленка не должна иметь сквозных проколов и других механических повреждений. В настоящее время промышленно освоено изготовление методом литья пленок толщиной (в сыром состоянии) от 6 мкм до 3 мм.

В заключение следует отметить, что все технологические методы оформления конденсаторных заготовок требуют высококачественного, изготовленного с большой точностью инструмента: прессформы, формы горячего литья, мундштуки, узлы литьевых машин и другие формующие детали должны изготавливаться из материалов, стойких к истиранию и коррозии, и иметь жесткие допуска по размерам.

5.4.2. Технология заготовок керамических монолитных конденсаторов

Конструкция и характеристики монолитных конденсаторов приведены в п. 4.1.4. В настоящее время конденсаторы этой базовой конструкции являются одними из наиболее распространенных и перспективных типов, поэтому имеет смысл дать краткий обзор технологий монолитных конденсаторов.

Имеется ряд технологических схем изготовления монолитных конденсаторов, среди которых следует выделить:

- технологию, основанную на металлизации керамической пленки методом переноса рисунка с металлической пленки;
- технологию, основанную на сеткотрафаретной печати электрода на керамическую пленку;
- так называемую "мокрую" технологию, основанную на изготовлении и

слоя диэлектрика, и металлического электрода методом сеткотрафаретной печати.

Технология, основанная на металлизации пленки методом переноса. Технологическая схема процесса приведена на рис. 5.22.

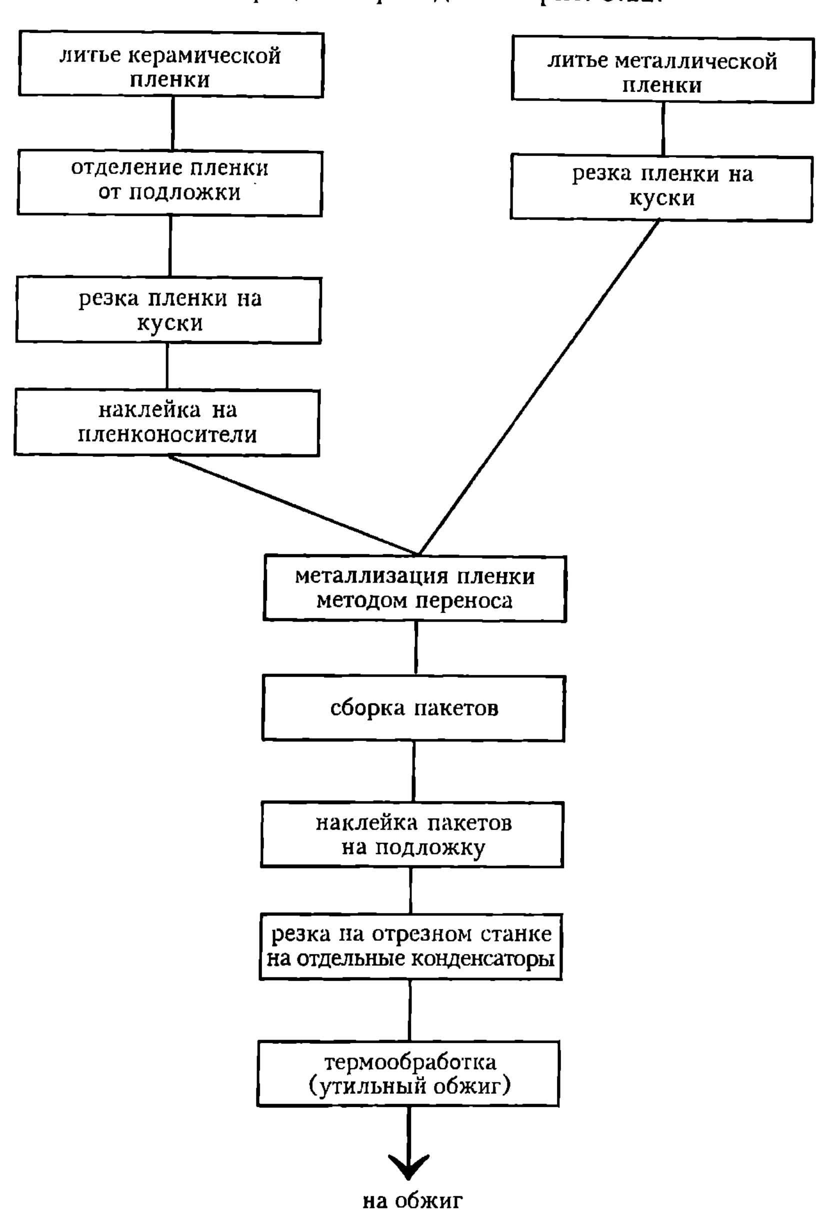


Рис. 5.22 Технологическая схема изготовления заготовок монолитных конденсаторов с металлизацией пленки методом переноса металла

Отлитая керамическая пленка отделяется от подложки, разрезается на куски, соответствующие по размеру транспортным рамкам - пленконосителям, и наклеивается на эти рамки. Параллельно по той же технологии на лавсановую подложку отливается металлическая пленка из соответствующего сплава (Pd, Pd - Ag и др.), которая не отделяется от подложки. Металлическая пленка также разрезается на куски.

На напрессовочной установке с помощью нагретого до температуры 80-90°С металлического пуансона рисунок электрода переносится на

керамическую пленку (рис. 5.23). Металлический пуансон для переноса пленки выполнен так, что он переносит рисунок электрода с большой точностью. Он имеет большой срок службы. Следы металла, оставшиеся на лавсановой пленке, могут быть регенерированы и использованы вновь.

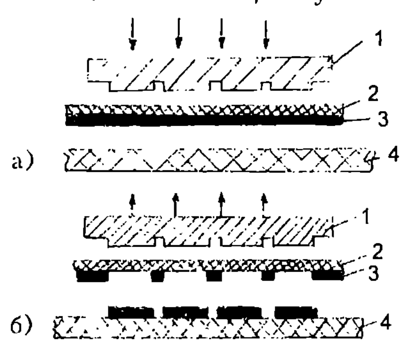
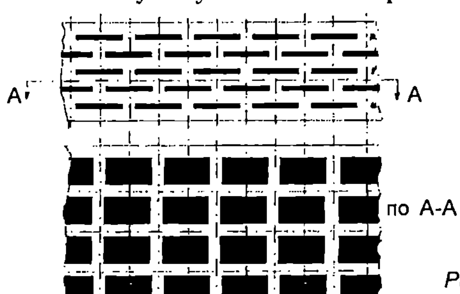


Рис. 5.23 Металлизация керамической пленки методом переноса металла
а) печать фигурным пуансоном, б) керамическая пленка с нанесенным слоем металла
1 - фигурный пуансон
2 - лавсановая пленка - подложка
3 - металлическая пленка
4 - керамическая пленка

Керамическая пленка с нанесенными электродами складывается в соответствии со схемой рис. 5.24 и при температуре 60 - 70°С спрессовывается в монолитный пакет-матрицу, содержащий (в зависимости от размера) несколько сотен индивидуальных конденсаторов. Совмещение слоев в монолитном пакете обеспечивается прессовочным инструментом; оно должно быть не хуже ± 0,01 мм, с учетом малой величины межэлектродных зазоров в конструкции монолитного конденсатора. Давление прессования - 1000 - 1300 кг/см². Спрессованные пакеты-матрицы наклеиваются с помощью парафино-канифольного компаунда на стеклотекстолитовые подложки и разрезаются на индивидуальные элементы на отрезном станке алмазным инструментом. Резка производится по фотошаблону. Линии разрезки соответствуют указанным на рис.5.24.



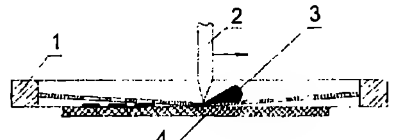


Рис. 5.25 Схема сеткотрафаретной печати
1 - рамка с сетчатым трафаретом, 2 - ракель, 3 - металлизационная паста, 4 - керамическая пленка

Рис. 5.24 Схема разрезки группового пакета монолитных конденсаторов на отдельные заготовки

Индивидуальные конденсаторные заготовки проходят обжиг в соответствующем для каждого керамического материала режиме. Предварительно заготовки выдерживают в сушильных шкафах при температуре 300 - 400° С с целью удаления связки ("утильный" обжиг).

Технология, основанная на сеткотрафаретной печати электрода на керамическую пленку. Трафаретная печать - широко применяемый в электронной технике способ изготовления печатных схем, плат для печатного монтажа и пр., при котором печатные элементы выполняются специальной пастой,наносимой через трафарет на подложку. Трафареты изготавливают из стальной, капроновой или полиэфирной сетки с нитью толщиной 30 - 50 мкм и частотой плетения 80 - 200 нитей на 1 см [271].

Для нанесения внутренних электродов монолитных конденсаторов используются, как правило, металлические сетки. Схема трафаретной печати приведена на рис.5.25. На рис.5.26 приведена схема техпроцесса.

Керамическая пленка, снятая с подложки, разрезается на куски и

помещается на носитель, который подается на автоматическое печатающее устройство. Печать производится пастой, состоящей из необходимого металла в виде порошка - черни и органического связующего вещества (например, раствор этилцеллюлозы в терпинеоле, разбавленный ацетоном, или другие связующие). Содержание твердой фазы в пасте составляет 50-60%. Печатание рисунка электродов производится с высокой точностью, обеспечиваемой, так же как и совмещение слоев, качеством печатающей системы и системы совмещения. На автоматической установке осуществляются также предварительная подпрессовка под давлением в несколько десятков кг/см^2 слоев пленки с нанесенной печатью в пакет и их подсушка.

Окончательное прессование пакетов производится в прессе с изостатической подачей давления, с использованием в качестве прессовочной среды деионизованной воды. Прессование происходит при подогреве до 75° С и давлении до 350 кг/см^2. Высокая производительность процесса обеспечивается возможностью одновременно прессовать до 30 пакетов.

Отпрессованные пакеты поступают на разрезку в соответствии со схемой рис.5.24. Разрезка производится ножом при подогреве пакета до 80° С. Система разрезки характеризуется высокой точностью установки режущего инструмента - до 0,01 мм и оптической системой, позволяющей отслеживать качество резки. Процесс резки высокопроизводителен, он обеспечивает скорость до 2 резов в секунду. Разрезанные заготовки поступают на обжиг, причем здесь также важна стадия "утильного" обжига для удаления связки.

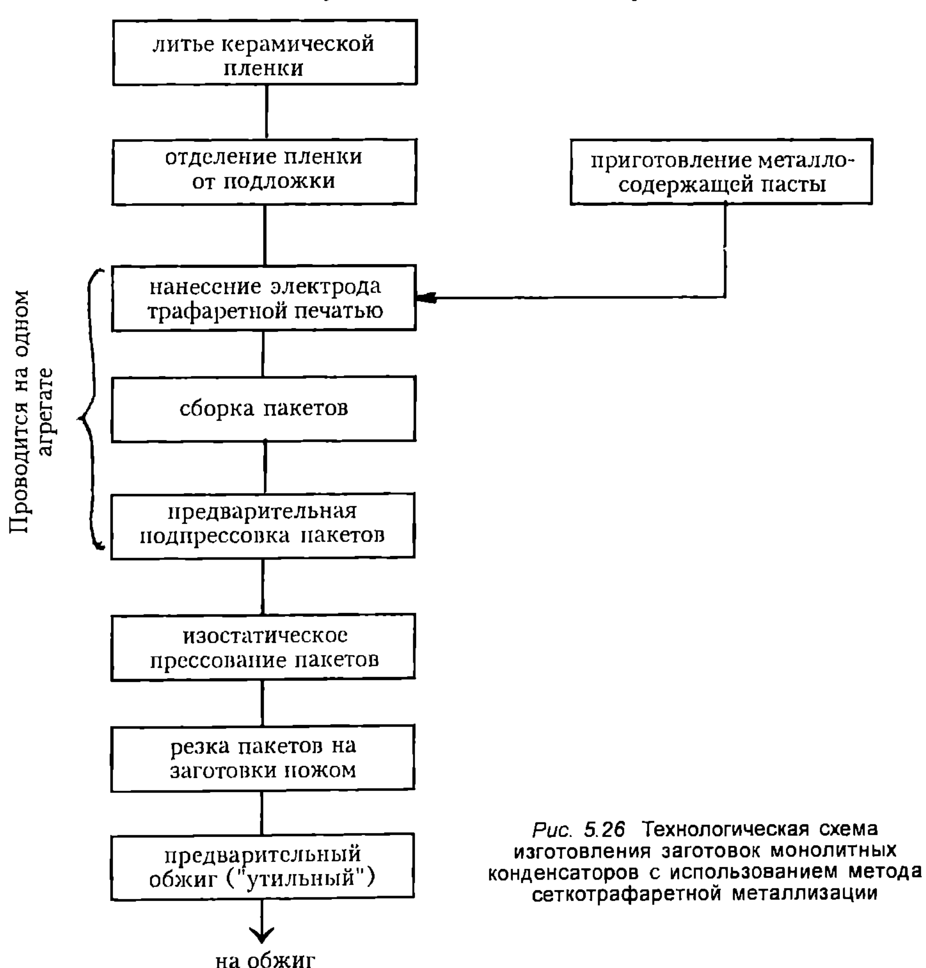


Рис. 5.26 Технологическая схема изготовления заготовок монолитных конденсаторов с использованием метода сеткотрафаретной металлизации

"Мокрая" технология основана на нанесении и диэлектрика, и электрода методом трафаретной печати. Для ее реализации в шаровой мельнице приготавливают пасту диэлектрика, состоящую из керамической массы и органического связующего. Аналогично приготавливают пасту металла электрода (рис. 5.27).

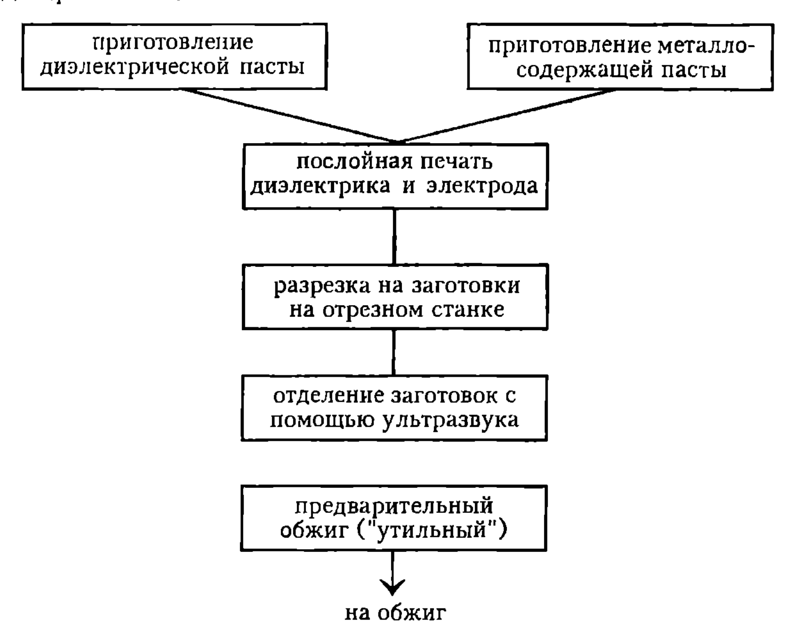


Рис. 5.27 Схема технологического процесса изготовления заготовок монолитных конденсаторов с нанесением и диэлектрика, и электрода методом сеткотрафаретной печати

Металлизация способом трафаретной печати осуществляется на специальной машине. В качестве носителя используются пластины стекла, покрытые антиадгезивным слоем полимера. Пасты диэлектрика и электрода наносятся в соответствии со схемой сборки конденсатора, причем диэлектрическая паста наносится слоями не менее трех раз, электродная паста - однократно. Машина для печати слоев работает автоматически.

После нанесения диэлектрика и электрода групповой пакет конденсаторов разрезается на отдельные заготовки алмазным кругом с использованием воды в качестве охлаждающей жидкости. Разрезанный пакет подсушивается; отделение заготовок конденсаторов от подложки происходит под воздействием ультразвука.

Заготовки поступают на обжиг после предварительной термообработки для частичного удаления связки при температуре 350° С.

Следует отметить, что все разновидности технологии изготовления заготовок монолитных конденсаторов являются групповыми, т.е. предусматривающими проведение нескольких технологических операций одновременно над большой группой заготовок и сохранение этой группы на как можно большей стадии процесса.

5.5. Обжиг заготовок

5.5.1. Общие сведения о спекании и режимах обжига керамики

Решающей операцией технологического процесса производства керамических изделий является обжиг. Керамические материалы только в процессе обжига приобретают плотную, монолитную структуру и все присущие им физические и механические свойства. В результате обжига пористость

заготовок резко уменьшается, заготовки претерпевают усадку. Существенным для конденсаторной (так же, как и для любой электроизоляционной керамики) является достижение в результате обжига нулевой открытой пористости, т.е полное отсутствие связанных друг с другом цепочек пор. В противном случае влияние окружающей влажной среды может привести к снижению сопротивления изоляции и возрастанию tgδ изделия.

Керамические материалы могут спекаться в твердом состоянии без участия жидкой фазы. При этом происходит превращение смеси отдельных зерен в плотное, механически прочное образование, приближающееся по свойствам к однофазной системе. Спекание может также протекать при наличии жидкой фазы, когда в результате воздействия компонентов материала образуются легкоплавкие эвтектики, а усадка идет за счет сил поверхностного натяжения жидкой фазы. Эти две разновидности процесса спекания могут осуществляться как обособленно, так и дополняя друг друга.

В реальных керамических конденсаторных материалах спекание как процесс уплотнения рыхлых структур формовочного полуфабриката сопровождается физико-химическими превращениями: завершением образования твердых растворов или совокупности кристаллических фаз, ростом и повышением степени совершенства составляющих керамику кристаллов, вторичной рекристаллизацией и другими.

Ход процесса обжига керамики может быть выражен диаграммой зависимости коэффициента усадки заготовки от температуры обжига при заданном времени выдержки изделия в зоне с максимальной температурой обжига (рис.5.28).

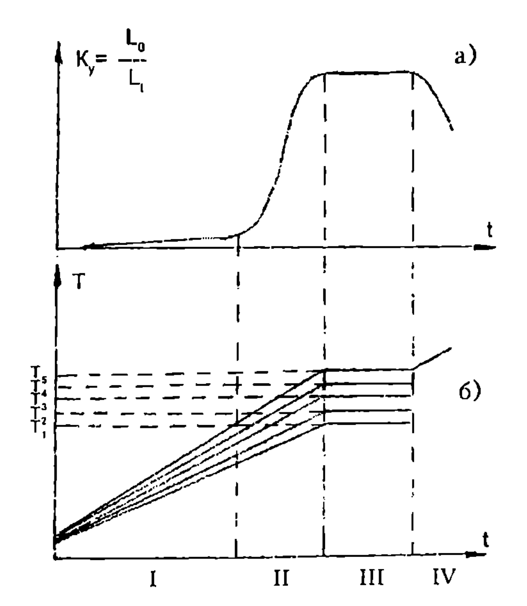


Рис. 5.28 **Зависимость коэффициента усадки от времени при обжиге керамики (а) и зависимость температуры в печи от времени обжига (б)**

В соответствии с диаграммой процесс обжига керамики можно укрупненно рассматривать как состоящий из четырех стадий.

На 1 стадии (прогрев заготовок) температура обжига возрастает, но в материалах заготовки не происходит каких-либо физико-химических процессов, усадка образцов близка к нулю.

На второй стадии происходит активное спекание керамики, сопровождающееся ростом усадки. При этом температура обжига плавно возрастает.

При достижении температуры T_1 спекание керамики в основном завершается, усадка достигает максимального значения. Начиная с этого момента температура в печи поддерживается постоянной, происходит выдержка изделий при максимальной температуре обжига (изотермическое спекание). В течение этой стадии спекание керамики завершается, и при температуре T_2 достигается нулевая открытая пористость. Однако при этой температуре физико-механические свойства керамического материала могут не приобрести оптимальных значений, т.к. выдержка сопровождается формированием структуры и фазового состава керамики. Необходимых свойств материал может достичь при температуре T_3 и сохранять

их до температуры T_4. Повышение температуры обжига свыше значения T_5 приводит к вторичной рекристаллизации керамики, росту пористости и уменьшению усадки (4 стадия обжига).

Интервал температур обжига, при которых открытая пористость равна нулю, т.е. керамика спечена (T_5 - T_2), называют интервалом температур спекания. Интервал температур обжига, при которых керамика обладает необходимым комплексом физико-механических свойств (T_4 - T_3), называют интервалом свойств. Всегда $\Delta T_{сп} = T_5 - T_2 \geq \Delta T_{св} = T_4 - T_3$.

Поскольку температура обжига выше температуры T_5 недопустима, по достижении этой температуры следует охлаждение до комнатной температуры.

Контроль спекания конденсаторных заготовок производится посредством измерения их основных характеристик: диэлектрической проницаемости, ТКЕ, tgδ, сопротивления изоляции, которое проводится на спеченных заготовках.

Качество спекания керамики может быть измерено различными методами, в том числе по поглощению образцами воды, керосина или иных малолетучих жидкостей. Однако эти методы основаны на точном взвешивании и поэтому являются достаточно громоздкими и мало информативными. При экспресс-контроле спекания пользуются смачиванием поверхности заготовки жидкостью с суспензированным в ней тончайшим порошком красителя, например, спиртовым раствором фуксина или высококачественными чернилами для авторучки. После смачивания заготовки таким красителем проверяют, как он впитывается в керамику, для чего смывают остатки красителя проточной водой. Наличие следов красителя после спекания является браковочным признаком.

Наиболее информативным и точным методом определения качества спекания керамики служит измерение tgδ и сопротивления изоляции заготовок до и после увлажнения. Для проведения испытаний на керамику должны быть нанесены электроды. На заготовках с нанесенными электродами измеряют tgδ и $R_{из}$. Затем заготовки помещают в эксикатор, в котором поддерживается значение относительной влажности воздуха 98%, или погружают в воду, где они выдерживаются 24 часа.

Измерение характеристик заготовок после увлажнения производят без предварительной выдержки в нормальных условиях (вытираются лишь капли воды с поверхности изделий). В идеальном случае изменения значений tgδ и $R_{из}$ до и после увлажнения не происходит, однако на практике наблюдаются незначительное повышение tgδ и уменьшение $R_{из}$. Эти изменения не должны превышать установленных на основе производственного опыта нормативов.

Процесс испытаний можно ускорить, заменяя выдержку во влажной среде кипячением заготовок в воде в течение 2 часов. Этот метод следует применять с осторожностью во избежание повреждения заготовок во время кипячения.

Во всех случаях испытаний на контроль спекания используют только дистиллированную воду.

5.5.2. Основы физики спекания

Под спеканием пористого тела понимают процесс переноса массы в реальном пористом теле, активируемый температурой тела и приводящий в конечном счете к его уплотнению. Изучению физики спекания пористых тел посвящена обширная литература, например [261, 272-275]. Ниже мы остановимся на некоторых основных положениях теории спекания, изложенных в вышеупомянутых монографиях.

Движущей силой спекания является капиллярное давление (лапласовское давление), возникающее на вогнутой поверхности пор, и для пористой системы с постоянным числом одинаковых сферических пор, равным

$$P = -\frac{2\alpha}{r}, \qquad (5.20)$$

где α - поверхностное натяжение твердого вещества, r - радиус кривизны пор. Знак "-" означает, что система испытывает сжимающие усилия.

В области высоких температур, когда упругость паров твердого тела достаточно велика, в пористых телах самопроизвольно за обозримые времена протекают процессы, обусловленные стремлением системы к уменьшению свободной энергии и, в частности, того слагаемого, которое связано с наличием развитой поверхности.

В этой связи перечисленные в предыдущем параграфе стадии спекания можно рассматривать следующим образом.

На первой стадии спекания частицы порошка сохраняют свою индивидуальность, т.е. границы между ними сохраняются. На второй стадии спекания происходит взаимное перемещение частиц порошка, занимающих энергетически наиболее выгодные положения относительно друг друга и в этих положениях припекающихся друг к другу. Пористое тело на второй стадии спекания может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно перемещающихся фаз - фазы вещества и "фазы пустоты" - пор. На третьей стадии в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры, и уплотнение тела есть следствие уменьшения общего объема изолированных друг от друга пор.

Весьма важным механизмом, обусловливающим в конечном счете спекание пористого тела, является взаимное припекание частиц твердых тел, которые в начальный момент контактируют в точке. На рис. 5.29 показана схема припекания двух крупинок в отсутствие прижимающих усилий. Термодинамическая целесообразность переноса вещества в область контактного перешейка обусловлена тем, что происходящее при этом перемещение перешейка сопровождается уменьшением общей поверхности и, следовательно, поверхностной энергии системы. Перемещение поверхности перешейка осуществляется под влиянием лапласовского давления

$$\Delta P = \alpha\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r}\right) \qquad (5.21)$$

(обозначения в соответствии с рис. 5.29).

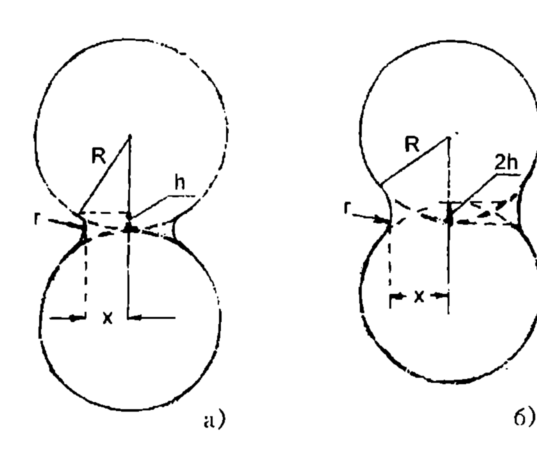


Рис. 5.29 Взаимное припекание частиц
а) расстояние между центрами частиц неизменно,
б) расстояние между центрами частиц уменьшается

Припекание порошинок друг к другу может происходить с участием различных молекулярных механизмов:

а) Механизм вязкого течения. В этом случае вследствие направленного перемещения атомов из объема крупинок к контактному перешейку увеличивается площадь контакта и сближаются центры крупинок.

б) Механизм объемной диффузии, когда стоком избыточных вакансий является выпуклая поверхность крупинок. При этом рост площади контактов не сопровождается сближением центров. Если стоком избыточных вакансий является граница между крупинками, то процесс сопровождается сближением центров крупинок.

в) Механизм поверхностной диффузии.

г) Механизм переноса вещества через газовую фазу. Перенос осуществляется под влиянием разницы равновесных давлений пара вблизи вогнутых и выпуклых участков профиля поверхности контактирующих крупинок.

В двух последних случаях увеличение площади контакта не сопровождается сближением центров крупинок.

Вне зависимости от конкретного молекулярного механизма вязкое течение вещества в области контактного перешейка сопровождается и увеличением площади контакта, и сближением центров контактирующих сфер - усадкой (рис. 5.29б). Согласно Я.И.Френкелю, при вязком течении увеличение радиуса контактного перешейка и сближение центров контактирующих сфер происходит, соответственно, по законам

$$x^2(t) \approx \frac{3}{2}\,\frac{\alpha R_0}{\eta}\,t \qquad (5.22)$$

и

$$l = 2(R_0 - h) \approx 2R_0\left(1 - \frac{3}{8}\,\frac{\alpha}{\eta R_0}\,t\right), \qquad (5.23)$$

где α - поверхностное натяжение, η - вязкость, R_0 - первоначальный радиус сфер.

Эти формулы хорошо оправдываются при спекании порошков аморфных тел.

При спекании кристаллических тел возможно действие не только вязкого течения, но также объемной и поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу. В конкретных случаях преобладающим может быть тот или иной механизм.

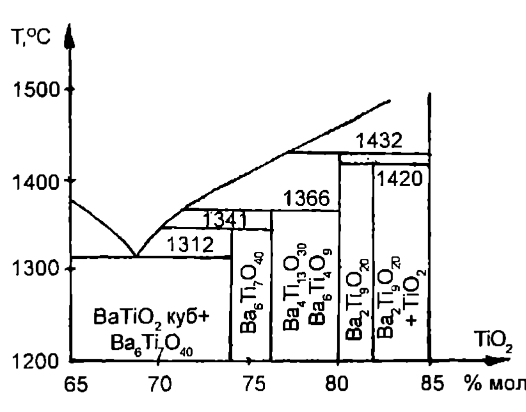


Рис. 5.30 Фазовая диаграмма системы BaO-TiO_2 в области, богатой TiO_2

Взаимное припекание частиц твердых тел может происходить в условиях, когда в месте контакта между ними появляется жидкая фаза. Жидкая фаза может возникнуть либо при специально введенном в шихту легкоплавком компоненте, либо в результате физико-химического взаимодействия между компонентами шихты, приводящего к образованию эвтектического расплава (характерный пример - область, богатая TiO_2 в системе BaO - TiO_2, где имеется эвтектика с температурой плавления 1312° С, рис.5.30). Кинетика припекания в случае присутствия жидкой фазы зависит от закономерностей распространения жидкости по поверхности твердых частиц:

посредством диффузии атомов или посредством механизма растекания. В реальных условиях преобладающим является механизм растекания. Растекание жидкой фазы по поверхности частиц происходит при полном смачивании поверхности частиц жидкостью. Наличие жидкой прослойки между твердыми частицами обусловливает возникновение сил, стягивающих частицы: силы давления, вызванной наличием искривленной поверхности, и силы, обусловленной стремлением свободной поверхности жидкости к сокращению. В связи с присутствием такого давления химический потенциал частиц в растворе повышен по сравнению с химическим потенциалом вдали от места контакта. Под влиянием возникшего таким образом градиента химического потенциала в жидкой прослойке появляется поток растворяющихся частиц от места контакта к периферии.

Скорость этого переноса может ограничиваться или диффузией атомов, или скоростью растворения вещества твердых частиц в жидкой прослойке. Расчеты показывают, что в случае, если скорость переноса ограничивается диффузией, то усадка определяется формулой

$$\frac{\Delta L}{L_0} \approx \frac{(Dt)^{1/3}}{R_0^{4/3}}, \qquad (5.24)$$

а если скорость переноса ограничивается скоростью растворения, то усадка будет составлять

$$\frac{\Delta L}{L_0} \approx \frac{t^{1/2}}{R_0}. \qquad (5.25)$$

Здесь $\Delta L/L_0$ - относительное сближение центров припекающихся сфер (усадка), D - коэффициент диффузии, R_0 - первоначальный радиус частицы, t - время.

В действительности же экспериментально наблюдаемая усадка не является совокупностью точечных усадок, происходящих при припекании частиц друг к другу, а значительно превышает ее. Уплотнение пористой структуры формовочного полуфабриката до состояния спеченного образца происходит под действием сжимающего давления

$$P = -\frac{3\alpha}{R_0}(1-\theta)^2, \qquad (5.26)$$

где θ - пористость (в долях единицы). Это давление по оценкам может составлять ≈ 1 атм. Под действием такого давления при достижении достаточного переноса вещества вследствие граничной диффузии будет происходить скольжение порошинок как целых агрегатов относительно друг друга. Взаимное соскальзывание порошинок может также происходить и вследствие пластического течения вещества в пограничной зоне.

В этой связи становится понятной роль небольших добавок легкоплавкого компонента в шихту материала: при его расплавлении резко облегчается скольжение порошинок, т.к. жидкая фаза в данном случае играет роль смазки.

На этом принципе основан подбор малых добавок, снижающих температуру спекания керамики. Для того, чтобы уменьшить влияние вводимой добавки на электрофизические свойства материалов, которое может быть

неблагоприятным, количество добавки должно быть минимизировано. Так, добавка глины в количестве ≈ 1% снижает температуру спекания керамики на основе твердых растворов $CaTiO_3$ - $LaAlO_3$ при больших содержаниях алюмината лантана без изменения свойств материала.

Для высокочастотной керамики получил также распространение метод введения добавок в виде частиц молекулярной и коллоидной дисперсности из водных растворов нитратов, борной кислоты и тетраэтилового эфира ортокремниевой кислоты [276-278]. При этом количество добавок глины, боратов и других уменьшается до ≈ 1 %, электрические свойства керамики не изменяются, а температура ее спекания снижается на 100 - 180° С.

Аналогичные цели преследует и введение специальных стекол, близких по составу к $BaTiO_3$, в керамику на основе титаната бария. Вводимые стекла (или стеклофритта) содержат такие компоненты, которые способствуют частичному растворению зерен титаната бария и полному смачиванию их поверхности. В любом случае расплав добавки должен смачивать кристаллы твердой фазы и инициировать скольжение кристаллов.

В отсутствие жидкой фазы скольжение происходит благодаря объемной и поверхностной диффузии атомов. В этом случае существенно состояние поверхностного слоя порошинок, их дефектность, которая не создает жидкой фазы при спекании, а повышает дефектность структуры кристалла. По-видимому, такую роль играет при спекании $CaTiO_3$ и твердых растворов $CaTiO_3$ - $LaAlO_3$ с большим содержанием $CaTiO_3$ добавка ZrO_2, создающая повышенное количество вакансий Ca.

По достижении скользящими кристаллами относительно стабильного положения начинается припекание кристаллов друг к другу.

Третья стадия спекания в основном заключается в уменьшении и общего объема изолированных друг от друга пор. На этой стадии проходит также окончательное формирование кристаллической структуры тела: достижение оптимального размера зерен, завершение образования твердых растворов и других фаз.

Заплывание веществом изолированной поры может проходить под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности при высокой температуре. В этих условиях вещество вязко течет, заполняя все пустоты. В процессе вязкого заплывания поры ее поверхность уменьшается, и выделившаяся часть поверхностной энергии расходуется на преодоление сопротивления вязкой среды, текущей в пору. Согласно Я.И.Френкелю, при этом радиус поры к моменту времени t определяется формулой

$$R_t = R_0 - \frac{3}{4}\,\frac{D\alpha a}{kT}, \qquad (5.27)$$

где R_0 - первоначальный радиус поры, a - межатомное расстояние, D - коэффициент диффузии. Закономерности заплывания поры при вязком течении вещества хорошо оправдываются в случае спекания порошков аморфных тел.

В случае спекания кристаллических порошков основным механизмом заплывания поры является диффузия вакансий из поры, что эквивалентно диффузии вещества в пору. Вакансии, ушедшие из поры, стекают в свободное пространство, а также на межкристаллитные границы, дислокации и иные дефекты в кристалле. Согласно Б.Я.Пинесу, изменение радиуса поры со временем при диффузии вакансий определяется формулой

$$R_t = R_0 - \frac{6D\alpha\omega}{kT} t \,, \qquad (5.28)$$

где ω - объем, приходящийся на один атом. Т.к. $V \sim R^3$, то формула означает, что объем растворяющейся поры, с поверхности которой вакансии уходят с помощью диффузионного механизма, со временем изменяется равномерно.

В реальном спекающемся теле существуют не изолированные поры, а совокупность, ансамбль пор. При высокотемпературном спекании происходит изменение размеров пор в ансамбле - коалесценция. Теоретическое рассмотрение показывает, что изменение размера поры происходит по закону

$$\frac{d\ell}{dt} = \frac{1}{\ell^2}\left(\frac{1}{X} - 1\right), \qquad (5.29)$$

где ℓ - размер поры (в одномерном пространстве размеров), а X - безразмерная величина, имеющая смысл безразмерного радиуса некоей критической поры. Эту формулу целесообразно проиллюстрировать графически (рис. 5.31).

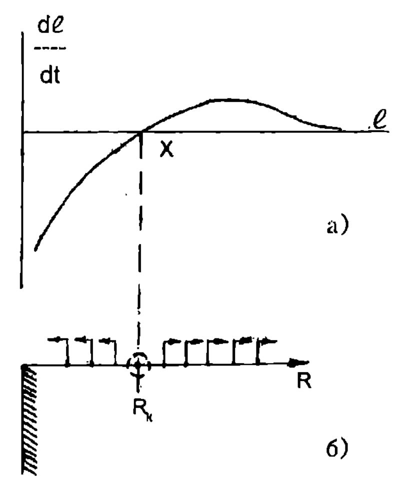


Рис. 5.31 Характер движения точек в одномерном пространстве размеров, описываемый формулой (5.29)
а) зависимость $d\ell / dt$ от ℓ,
б) схема движения точек

С изменением величины ℓ скорость движения точки описывается кривой рис. 5.31а. Точка $\ell(t) = X(t)$ имеет нулевую скорость движения (рис. 5.31б). Точки, находящиеся слева от X, соответствуют порам, линейный размер которых меньше критического. Они будут двигаться к началу координат, что соответствует уменьшению их размера. Точки, находящиеся справа от X, движутся направо, что соответствует увеличению их размера.

Таким образом, мелкие поры будут исчезать за счет поглощения их крупными порами.

В случае, когда имеются стоки вакансий не только в виде границ образца, но и границ зерен, коалесценция сопровождается уменьшением суммарного объема пор.

Энергия $W_п$, связанная с каждой из пор, состоит из свободной поверхностной энергии $W_s = 4\pi R^2\alpha$ и из энергии заключенного в ней газа

$$W_г = PV = \frac{2\alpha}{R} \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{8\pi\alpha}{3} R^2. \qquad (5.30)$$

Таким образом,

$$W_п = W_s + W_г = \frac{20}{3}\pi\alpha R^2 \,, \qquad (5.31)$$

т.е. при слиянии пор будут суммироваться не их объемы, а их поверхности. Поэтому объем вновь образовавшихся пор будет больше суммы объемов первоначальных: слияние пор сопровождается разбуханием образца. С того момента, как расширение образца за счет слияния пор начнет превосходить усадку образца за счет уменьшения суммарного объема пористости при

процессе коалесценции пор, на керамических образцах будет возникать прыщ и появится "отрицательная усадка" (рис.5.28, IV этап).

В качестве одного из примеров укрупнения пор при коалесценции уместно привести микрофотографии аншлифов керамики Т-10000 при разных температурах обжига (рис. 5.32). Температура спекания 1350°С.

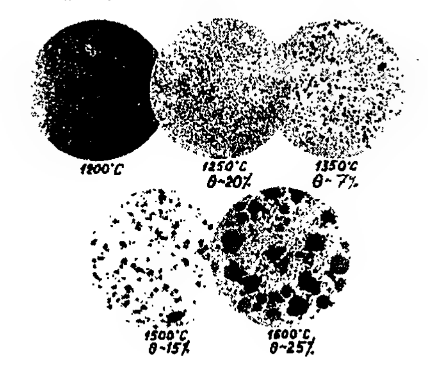
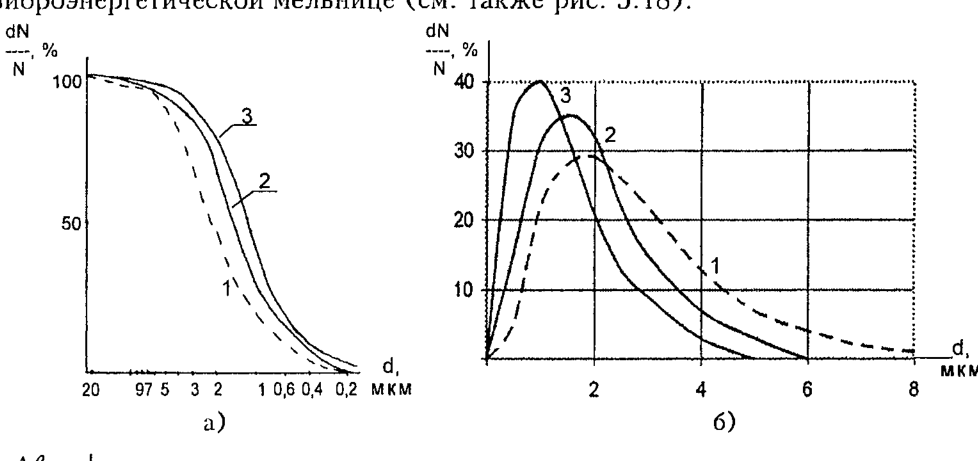


Рис. 5.32 Изменение пористости керамики Т-10000 с температурой обжига. Увеличение 100х (по И.Д.Фридбергу)

Наличие области стока вакансий на границах образца приводит к образованию вблизи границы керамики беспористой или малопористой области (так называемой "огневой корки"). Процесс образования "огневой корки" происходит вследствие растворения пор и ухода избыточных вакансий из образца посредством диффузионного слияния (коалесценции) мелких пор с "бесконечно большой порой", которой является пространство, окружающее образец. Рост ширины корки сопровождается увеличением плотности образца.

Влияние дисперсности исходного порошка. Формула (5.26) показывает, что давление, обусловливающее сам процесс спекания, возрастает при уменьшении радиуса зерен, т.е. при увеличении степени дисперсности порошка. Имеется множество примеров, подтверждающих влияние дисперсности порошка на кинетику спекания. Так, на рис. 5.33 показана зависимость кинетики спекания материала на основе $BaTiO_3$ от степени его измельчения в виброэнергетической мельнице (см. также рис. 5.18).



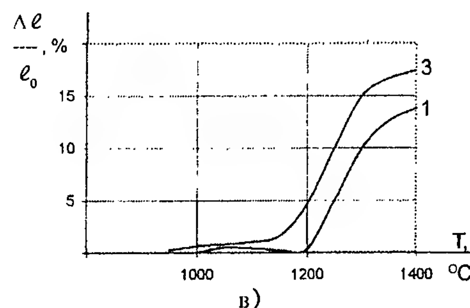


Рис. 5.33 Влияние продолжительности помола на гранулометрический состав и кинетику усадки керамического материала на основе $BaTiO_3$

а) интегральное распределение частиц по размеру, б) дифференциальное распределение частиц по размеру, в) кинетика усадки (dT / dt≈20°С/мин).

Продолжительность помола:
1 - 5 час, 2 - 10 час, 3 - 15 час

В последние годы большое распространение получили ультрадисперсные порошки исходных материалов, имеющие удельную поверхность десятки и даже сотни $м^2/г$, со средними размерами зерен 0,1 мкм и менее.

Ультрадисперсные порошки могут быть основой материалов с низкими температурами спекания, т.к. силы, способствующие спеканию, обратно пропорциональны радиусу зерен. Кроме того, изменение формы порошинок, их подстройка к окружению, взаимное припекание будут происходить за значительно меньшее время. Однако не следует полагать, что увеличивая дисперсность порошков, можно безгранично снижать температуру спекания керамики. Этому мешает так называемый эффект зонального обособления порошка при спекании. Реально спекающийся образец как бы разбивается на области, в которых происходит зональное (групповое) обособление частиц. Частицы, как показано на рис. 5.34, стягиваются к геометрическим центрам каждой такой области. Зональное обособление при спекании конденсаторной керамики показано на рис. 5.35 а, б, в. Зональное обособление тормозит усадку, повышает температурно-временные пределы существования межблоковой пористости.

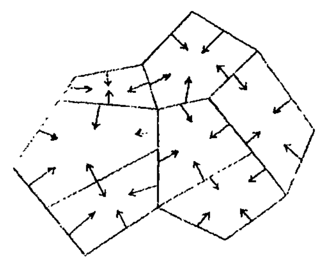
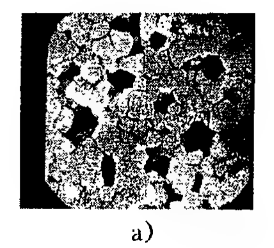
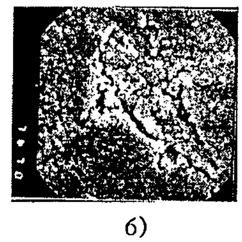


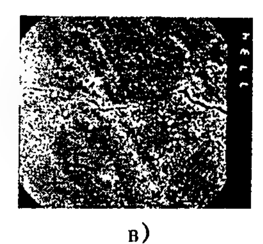
Рис. 5.34 Схема зонального обособления частиц при спекании заготовок



а)



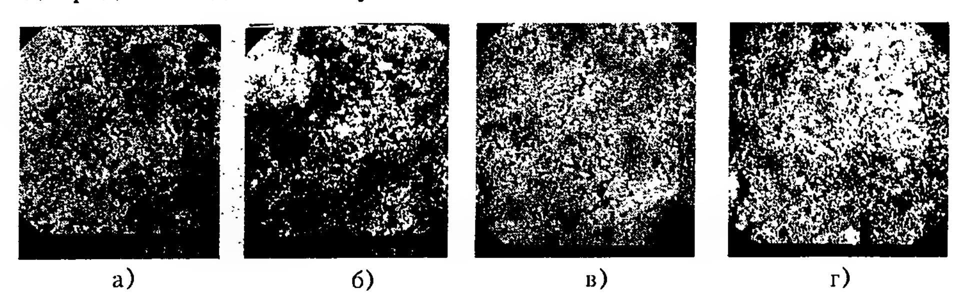
б)



в)

Рис. 5.35 Зональное обособление при спекании керамики на основе ультрадисперсных порошков титаната бария
а) Т=1050°С, ув. 10000х; б) Т=1200°С, ув. 3000х; в) Т=1240°С, ув. 1000х

Одной из причин зонального обособления является изначальная неравномерность распределения частиц в заготовке. На рис. 5.36 показано распределение частиц керамики ТЛ/-75 в прессованных образцах при разных давлениях. Видно, что даже исключительно высокое давление не устраняет неоднородностей прессовки. Более высокая степень равномерности пространственного распределения частиц, например, в заготовках монолитных конденсаторов, как правило, снижает температуру их спекания по сравнению с прессованными образцами на величину до 40-50° С при одинаковой дисперсности исходного порошка. Тем не менее, окончательной ликвидации неоднородностей достичь не удается.



а) б) в) г)

Рис. 5.36 Расположение частиц керамики на основе соосажденного $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$ при разных давлениях прессования
а) 1 т/см², б) 3 т/см², в) 6 т/см², г) 9 т/см² (по И.Д.Фридбергу)

Таким образом, высокая дисперсность порошка есть необходимое, но не достаточное условие существенного снижения температуры спекания керамики. Помимо эффектов облегчения скольжения частиц и их припекания, которые ускоряют спекание, необходимо наличие какого-либо другого процесса, обеспечивающего слияние, спекание блоков.

Таким процессом может быть жидкофазное спекание, происходящее при наличии легкоплавких добавок или легкоплавких основных компонентов шихты.

Влияние гранулометрического состава исходного порошка. Исходные порошки шихты характеризуются широким спектром распределения зерен по гранулометрическому составу (см., например, рис. 5.5). Теоретическими и экспериментальными исследованиями показано, что наиболее благоприятным является распределение частиц порошка, близкое к монодисперсному. При плотной укладке монодисперсных частиц образуются регулярные пористые структуры, в которых средний размер пор существенно меньше среднего размера частиц, а все поры находятся между частицами. Подобные системы должны характеризоваться однородностью и одновременностью процесса спекания в целом и в каждой стадии его во всех точках спекающегося тела, сводя эффект зонального обособления к минимуму. Такое спекание получило условное название когерентного спекания. В отличие от такового в реальной полидисперсной системе различные в геометрическом отношении стадии спекания могут происходить одновременно в разных местах пористого тела, а одинаковые стадии в свою очередь могут протекать не одновременно.

Эффективность спекания порошков, близких к монодисперсным, (когерентного спекания) можно проиллюстрировать примерами рис. 5.37 и 5.38. На рис. 5.37 показано распределение по размеру закрытых пор и кристаллических зерен в спеченных образцах керамики алюминат лантана - титанат кальция. Видно, что помол в виброэнергетической мельнице, который приводит к узкой кривой распределения зерен исходного порошка по сравнению с сухим вибрационным помолом, вызывает значительно более плотное спекание черепка. Аналогичная картина наблюдается на рис. 5.38, где приведены сравнительные данные по распределению частиц порошка, зерен и пор в керамике для монодисперсного и полидисперсного порошков.

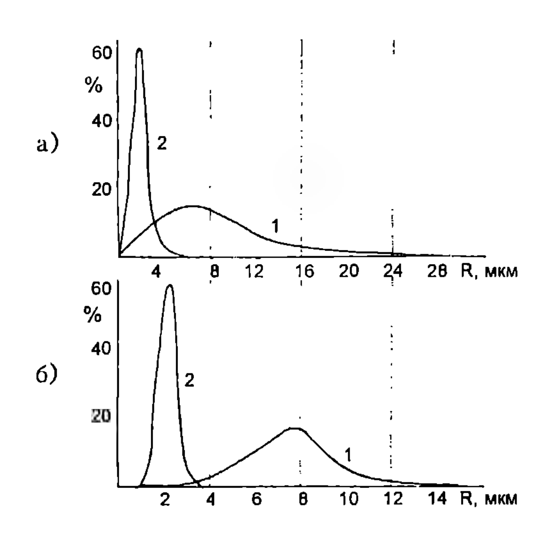


Рис. 5.37 Распределение по размеру закрытых пор (а) и кристаллических зерен (б) в спеченных образцах керамики на основе $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$. 1 - сухой вибропомол исходных продуктов, 2 - длительный помол в виброэнергетической мельнице (по И.Д.Фридбергу)

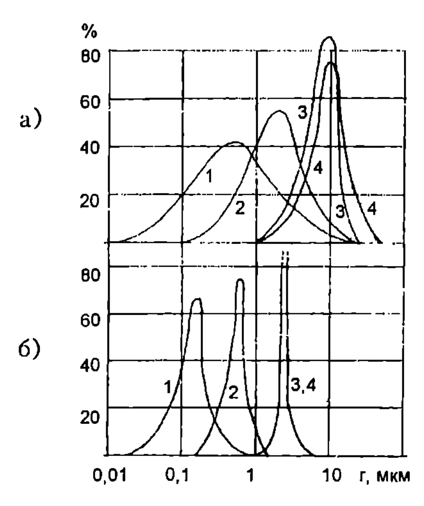


Рис. 5.38 Распределение по размерам открытых пор (1), частиц порошка (2), зерен в спеченном материале (3) и закрытых пор (4). а) полидисперсный порошок, б) монодисперсный порошок. (Керамика на основе $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$, по И.Д.Фридбергу)

Специально проведенные опыты по спеканию классифицированных порошков показали значительное уменьшение пористости керамики при использовании порошка, классифицированного по размерам в узких пределах (рис. 5.39).

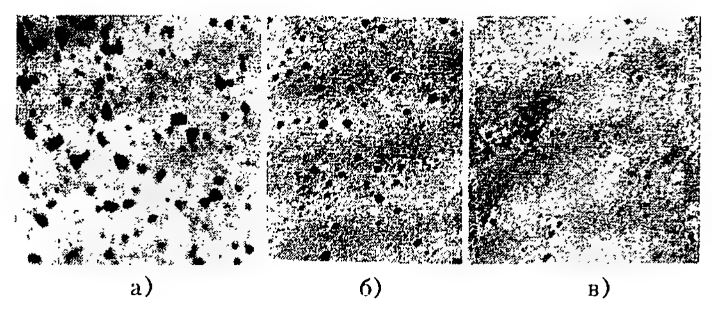


Рис. 5.39 Закрытая пористость θ образцов термостабильной керамики на основе $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$ а) неклассифицированный порошок, ∅ пор=0,2-15 мкм, θ≈7%; б) и в) центрифужная классификация, соответственно, ∅ пор=0,2-5 мкм, θ=3% и ∅ пор=0,2-2 мкм, θ≈1%. Ув. 200х (по И.Д.Фридбергу)

5.5.3. Спекание под давлением (горячее прессование)

Спекание керамики может быть интенсифицировано, если, помимо лапласовского давления, обусловливающего свободное спекание керамики, подвергнуть спекаемый объект действию дополнительного внешнего давления.

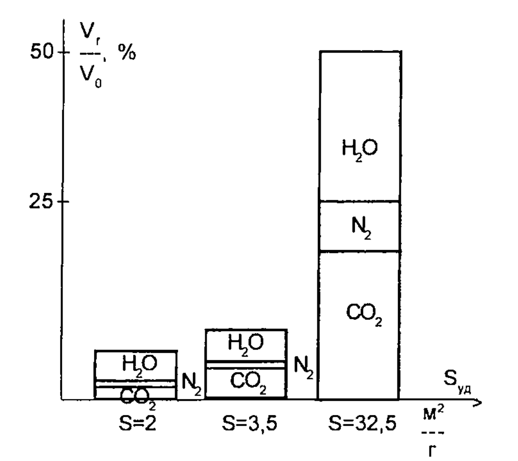


Рис. 5.40 Сравнительные данные о количестве газов, выделяющихся в интервале температур 20 - 900°С из исходного продукта твердого раствора алюмината лантана-титаната кальция в зависимости от его удельной поверхности (по И.Д.Фридбергу)

Определенную роль в процессе спекания играет также давление газа в порах, если оформление заготовки производится не в вакууме, а газ сорбируется на поверхности частиц исходного порошка. На рис. 5.40 приведены сравнительные данные о газах, сорбированных на частицах порошка керамики ТЛ/-75 при различных значениях его удельной поверхности. Газ, остающийся в порах, может препятствовать уменьшению размеров пор при свободном спекании.

Можно показать, что скорость уменьшения радиуса поры при воздействии внешнего давления определяется выражением

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r}{2\eta}\left(\frac{2\alpha}{r} + p - p_0\right), \qquad (5.32)$$

где p и p_0 - соответственно давление газа в поре и внешнее давление, η - коэффициент вязкости.

Соответственно, скорость уплотнения под влиянием внешнего давления

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_S + \frac{3P}{4\eta}(1 - \rho), \qquad (5.33)$$

где $\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_S$ - уплотнение при свободном спекании.

Спекание под давлением позволяет:

- получать беспористую керамику с плотностью, достигающей 0,999 от теоретической;
- управлять микроструктурой керамики, в частности, регулировать размер зерна посредством изменения режимов спекания;
- снижать температуру спекания керамики [279].

К недостаткам метода относятся сложность оснастки и низкая производительность. Прессование производится в прессформах из высокоглиноземистой керамики, жаропрочных хромоникелевых сталей и некоторых других материалов. В том случае, когда прессуемый керамический материал реагирует с материалом прессформы, прессование производится в засыпке, состав которой не реагирует с материалом изделия и формы. Наличие вкладыша в прессформе (рис.5.41) позволяет производить распрессовку вместе с изделием и засыпкой.

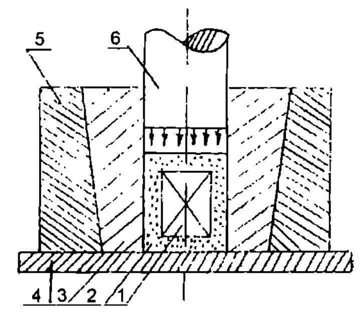


Рис. 5.41 Прессформа горячего прессования с разъемными вкладышами 1 - образец, 2 - засыпка, 3 - вкладыши, 4 - кольцо, 5 - матрица, 6 - пуансон

Прессование производится при одноосном давлении или изостатически. При изостатическом прессовании отпадает необходимость в использовании прессформ, однако оно требует громоздкого и дорогостоящего оборудования.

В производстве конденсаторной керамики горячее прессование не нашло широкого применения ввиду его недостаточной производительности.

Горячее прессование применяется в технологии производства ферритов и пьезокерамики. В последнем случае оно обеспечивает изготовление пьезокерамики с величинами ε на 16 - 19 %, пьезомодуля d_{33} на 18 - 23 %, механической прочностью в 1,5 раза более высоких, чем при свободном спекании [280, 281].

5.6. Металлизация конденсаторной керамики неблагородными металлами

Наряду с основным методом металлизации конденсаторной керамики - серебрением - подробно описанным в литературе, например в [5, 136, 271], за последнее время получили распространение способы нанесения на заготовки однослойных керамических конденсаторов неблагородных металлов - никеля и меди.

Никель. Никелевые покрытия на керамику наносятся посредством химико-технологического процесса [282].

Реакции химического восстановления меди и никеля являются реакциями автокаталитическими, т.е. металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Для начального периода восстановления металла необходимо, чтобы покрываемая поверхность имела каталитические свойства, что достигается нанесением на обрабатываемую поверхность чрезвычайно малых количеств металлов, являющихся катализаторами. Такими катализаторами служат коллоидные частицы или малорастворимые соединения Pd, Pt, Au, Ag. Наибольшее распространение получил палладий.

Образование каталитического слоя металла осуществляют в две стадии: сенсибилизирования и активирования.

Сенсибилизирование заключается в нанесении на поверхность изделия пленки раствора, восстанавливающего каталитический металл (палладий) из раствора его соли. Эту операцию проводят путем обработки поверхности в растворе солей двухвалентного олова. Используют раствор соли $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в соляной кислоте. Процесс осуществляется при комнатной температуре. После извлечения деталей из раствора следует промывка в холодной проточной воде, назначение которой заключается главным образом в гидролизе хлористого олова и образовании труднорастворимых основных солей олова, прочно адсорбирующихся на поверхности:

$$SnCl_2 + H_2O = \downarrow Sn(OH)Cl + HCl.$$

Процесс активирования заключается в том, что на поверхности диэлектрика происходит реакция восстановления ионов каталитического металла (палладия) по реакции

$$Pd^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Pd + Sn^{4+}.$$

Металлический палладий в коллоидной форме равномерно распределяется тончайшим слоем по всей поверхности изделия. Активирование проводится в солянокислом растворе хлористого палладия $PdCl_2$.

Процесс химического никелирования основан на восстановлении металла из раствора его соли под действием восстановителя. Наиболее приемлемыми восстановителями являются гипофосфиты NaH_2PO_2, KH_2PO_2 или $Ca(H_2PO_2)_2$. Образовавшиеся в результате каталитического действия металлического палладия частицы металлического никеля в дальнейшем становятся катализаторами процесса никелирования. Суммарная реакция процесса восстановления никеля выражается как

$$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \xrightarrow{Ni} Ni + 2H_2PO_3^- + H_2O + 2H_2^+.$$

В процессе химического никелирования имеет место и ряд побочных реакций, которые оказывают влияние на качество никелевого покрытия. Так, в результате катодного восстановления гипофосфита выделяется фосфор по реакции

$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e \rightarrow P + 2H_2O.$$

Выделившийся фосфор присутствует в никелевом покрытии в виде фосфида Ni_2P.

Опыт показывает, что при получении электродов в растворе с pH = 5-8 взаимодействия раствора с керамикой не происходит и проникновения электрода в керамику не наблюдается. По этой причине для низковольтных конденсаторов 2 типа, в которых величина $tg\,\delta$ составляет не менее 0,008, никелевые электроды не вносят каких-либо заметных изменений в электрические свойства изделий.

В то же время наличие примесей фосфида никеля в составе электродов оказывает сильное влияние на электросопротивление электродов, которое на несколько порядков выше, чем у никелевого электрода, полученного методом напыления. Высокое сопротивление электрода приводит к повышенному значению $tg\,\delta$ конденсаторов. Установлено, что минимальное влияние на $tg\,\delta$ конденсаторов оказывают электроды с содержанием фосфора 1-3%. Тем не менее, именно наличие примесей фосфора делает технологию никелирования для конденсаторов 1 типа нестабильной и поэтому неприемлемой [283].

Медь, отличающаяся высокой электропроводностью, может быть нанесена на поверхность керамики посредством химического процесса, подобно никелю

[282]. Однако наиболее производительным является нанесение медных покрытий на детали плоской формы методом магнетронного распыления [284]. Магнетронное распыление представляет собой одну из разновидностей ионно-плазменного распыления материалов, происходящего вследствие бомбардировки ионами (обычно - инертного газа) поверхности распыляемого материала (мишени). При ионно-плазменном распылении ионы, имеющие высокую кинетическую энергию, внедряются в материал мишени. На пути своего движения они испытывают упругие и неупругие столкновения с ядрами атомов, в результате чего бомбардирующие ионы частично отражаются от поверхности, а также происходит удаление с поверхности (распыление) атомов материала. И отраженные ионы, и распыленные атомы могут изменять свое зарядовое состояние. Взаимодействие сопровождается вторичной электронной эмиссией и электромагнитным излучением. Распыленные атомы осаждаются на подложке с изделиями, образуя плотное покрытие (рис. 5.42).

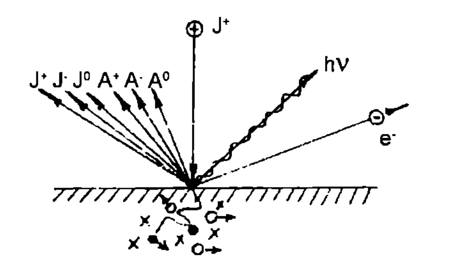


Рис. 5.42 Физические явления, наблюдаемые при взаимодействии энергетического иона с материалами. J^+ J^- J^0 - бомбардирующий и обратно рассеянные ионы в различном зарядовом состоянии, A^+ A^- A^0 - распыленные атомы в различном зарядовом состоянии, х - дефекты в материале, e^- - вторичные электроны, hν - фотоны

Источником бомбардирующих ионов является плазмотрон, в котором плазма рабочего газа формируется путем разряда в магнитном поле постоянных магнитов (магнетрон).

Практически покрытие медью заготовок низковольтных и высоковольтных конденсаторов плоской конструкции осуществляется на установке ионно-плазменного распыления HZSK-04. На установке производится покрытие заготовок медью с подслоем нихрома. Двухсторонняя металлизация достигается в течение одного цикла прохождения кассет с заготовками, которые совершают возвратно-поступательные движения через зоны напыления. Схема движения заготовок показана на рис. 5.43.

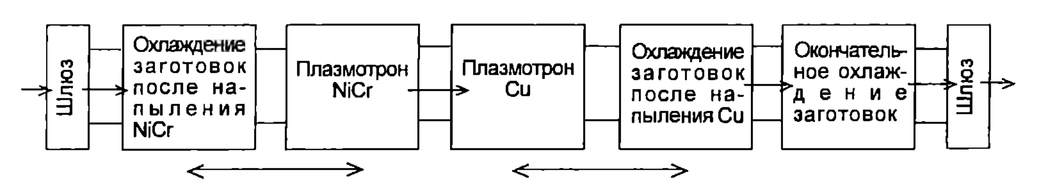


Рис. 5.43 Порядок движения заготовок в установке плазменного напыления электродов NiCr-Cu

После откачки вакуумных камер установки до давления не выше 4.10^{-4} Па камеры заполняются рабочим газом - аргоном - при давлении 1 Па. Через шлюзовую камеру в систему вводятся заготовки в специальных кассетах, являющихся также и масками. Заготовки проходят вначале металлизацию слоем нихрома при их возвратно-поступательном движении через плазмотрон и систему промежуточного охлаждения. Скорость осаждения нихрома - 50 нм/мин. Число проходов в цикле нанесения подслоя устанавливается до достижения его толщины порядка 0,05 мкм.

Затем на заготовки наносится медь из мишени, представляющей собой пластину электролитической меди, также с промежуточным охлаждением после каждого прохода. Число проходов в цикле нанесения меди

устанавливается до достижения толщины ~ 0,5 мкм при скорости осаждения 200 нм/мин.

После нанесения двухслойной системы NiCr - Cu заготовки подвергаются окончательному охлаждению, извлекаются из камеры и поступают на дальнейшие операции.

Установка работает полностью автоматически, ее размеры и большая скорость операций позволяют добиться высокой производительности. Меднению могут подвергаться конденсаторы как 1, так и 2 типа.

5.7. Некоторые характеристики конденсаторов, покрытых влагозащитными компаундами

Нанесение защитных покрытий есть процесс создания вокруг изделия некоей инертной оболочки, основное назначение которой сводится к существенному уменьшению (а в пределе и к полному исключению) массообмена между внутренней средой герметизируемой конструкции и внешней средой. Для конденсаторов на первый план выступает защита от воздействия влажности окружающей среды.

Среди влагозащитных покрытий керамических конденсаторов почти исключительно используются органические материалы - эмали и компаунды. Их свойства и методы нанесения описаны в [285, 286]. Ниже описаны некоторые вопросы влияния компаундирования на характеристики изделий.

Влияние компаундирования на некоторые характеристики конденсаторов. В керамических конденсаторах, так же как и в других изделиях, покрытых жесткими эпоксидными компаундами, возникают относительные деформации и связанные с ними механические напряжения. Величина напряжений может быть вычислена по формуле [285]:

$$\sigma = Y[\varepsilon_R + (\alpha_к - \alpha_{изд})]\,\Delta T\,, \qquad (5.34)$$

где ε_R - усадка, возникающая во время отверждения; $\alpha_к$ и $\alpha_{изд}$ - температурные коэффициенты линейного расширения компаунда и герметизируемого изделия, ΔT - разность температур отверждения и окружающей среды, Y - модуль Юнга.

Влияние механических напряжений достаточно ощутимо сказывается на свойствах керамических монолитных конденсаторов 2 типа, главным образом группы Н90, изменяя их температурную зависимость емкости.

На рис.5.44 показана температурная зависимость емкости конденсаторов К10-17 и КМ-6Б до компаундирования и после компаундирования в заливочном компаунде ЭК-23 и в тиксотропном компаунде ЭК-436 (табл.5.3).

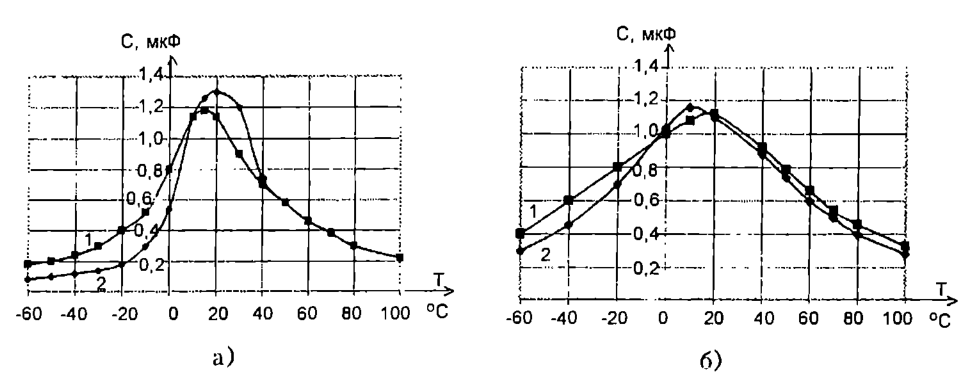


Рис. 5.44 Температурная зависимость емкости конденсаторов К10-17 (а) и КМ-6В (б) до компаундирования (кривые 1) и после компаундирования (кривые 2). Керамический материал ВС-1

Как видно из рисунка, после компаундирования происходит сдвиг максимума емкости, величина емкости в максимуме возрастает, а при -60° С емкость уменьшается. В ряде случаев конденсаторы перестают удовлетворять требуемой группе стабильности Н90. В той или иной степени этот эффект свойственен и конденсаторам из других материалов, соответствующих группе стабильности Н90.

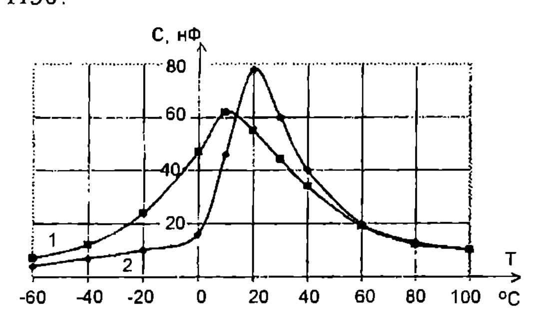


Рис. 5.45 Температурная зависимость емкости дисковых образцов из керамики ВС-1.
1 - до компаундирования,
2 - после компаундирования

Для конденсаторов К10-17 заметен некоторый сдвиг максимума емкости после компаундирования в сторону положительных температур, а для конденсаторов КМ-6Б - в сторону отрицательных температур.

С целью оценки влияния конструкции конденсатора на эффект воздействия компаунда, соответствующим компаундом покрывали однослойные образцы в виде тонких дисков и в виде цилиндров, высота которых приблизительно равна диаметру. На рис.5.45 показана температурная зависимость емкости образца в форме диска из керамики ВС-1. Видно, что эта зависимость аналогична изображенной на рис.5.44а. При компаундировании образцов в форме цилиндра наблюдается снижение емкости; температура точки Кюри не изменяется.

Оценка механических воздействий осуществлялась на основе измерения относительной деформации образцов после нанесения компаунда по показаниям тензорезисторов. Данные сведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Максимальные относительные деформации и внутренние напряжения, возникающие в компаундированном образце при температуре -60°С (керамика ВС-1)

Наименование образца	Компаунд	Относительная деформация x 10^6	Внутренние напряжения, кг/см^2
Заготовки конденсаторов К10-17	ЭК-23	-660	200
Заготовки конденсаторов КМ-6Б	ЭК-436	-440	130
Диски	ЭК-436	-640	200

Как видно из таблицы, величина внутренних напряжений, воздействующих на керамику, значительна. Известно [10, 287] влияние давления на диэлектрические свойства поликристаллического титаната бария: воздействие гидростатического (всестороннего) сжатия вызывает уменьшение температуры точки Кюри и рост ε при комнатной температуре, воздействие двумерного давления приводит к росту T_c и к уменьшению ε при комнатной температуре; одноосное сжатие увеличивает температурный интервал существования ромбической фазы титаната бария.

Сравнение данных рис.5.44 и 5.45 показывает, что у конденсаторов К10-17, имеющих малую толщину исходного чипа, и у дисковых образцов

превалирует эффект двумерного давления; у конденсаторов КМ-6Б, исходный размер конденсаторной секции которых более изометрический, превалируют комплексные напряжения гидростатического и одноосного сжатия. В любом случае емкость конденсаторов при -60° С уменьшается, что и может привести к неблагоприятным последствиям.

Нанесение покрытий компаундом ЭК-23а с демпфирующим эластичным подслоем и относительно более эластичного компаунда ЭК-39 не приводит к уменьшению эффекта падения емкости при -60° С, хотя и несколько снижает его, так как при этой температуре компаунды находятся в стеклообразном состоянии, приводящем к механическим напряжениям.

Таким образом, избежать явлений ухудшения температурной стабильности емкости после компаундирования можно только путем обеспечения технологического запаса при температурной стабильности емкости конденсаторов.

Приложение 1.

Характеристики высокочастотных керамических конденсаторных материалов, наиболее широко применяемых в российской промышленности. [1)]

Промышленная марка материала	ТКε · 10^6, $К^{-1}$	ε при 20^0С, f=1 МГц	tgδ · 10^4 при 20^0С, f=1 МГц	Епр, МВ/м	Интервал рабочих температур, ^{0}С	Тспек, ^{0}С	Основная кристаллическая фаза
ТВ/-1500	$-(1500^{+250}_{-400})$	240 - 260	2 - 3	10 - 15	-60 - +125	1280 - 1320	Тв. р-р (Sr, Bi) TiO_3 - $CaTiO_3$
Т-150	$-(1500^{+250}_{-400})$	150	1 - 2	15 - 20	-60 - +155	1340 - 1380	$CaTiO_3$
ТН-1500	$-(1500^{+250}_{-400})$	200	1 - 2	15 - 20	-60 - +125	1100 - 1140	Тв. р-р $SrTiO_3$ - $CaTiO_3$ - $SrNb_2O_6$
ТВ/-750	$-(750^{+100}_{-250})$	240 - 260	3 - 5	8 - 15	-60 - +125	1280 - 1320	Тв. р-р (Sr, Bi) TiO_3 - $CaTiO_3$
ТЛ/-750	$-(750^{+100}_{-250})$	100	1 - 2	15 - 20	-60 - +155 [2)]	1360 - 1380	Тв. р-р $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$
Т-80	$-(750^{+100}_{-250})$	80	1 - 2	10 - 15	-60 - +85	1300 - 1340	TiO_2
ТЛ/-47	-47 ± 30	45	1 - 2	20 - 25	-60 - +155 [2)]	1360 - 1380	Тв. р-р $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$

Промышленная марка материала	ТК$\varepsilon \cdot 10^6$, $К^{-1}$	ε при 20°С, f=1 МГц	$tg\delta \cdot 10^4$ при 20°С, f=1 МГц	Епр, МВ/м	Интервал рабочих температур, °С	Тспек, °С	Основная кристаллическая фаза
Н100/-47	-47 ± 30	98	1 - 2	15 - 20	-60 - +125	1060 - 1120	Тв. р-р БЛТ
ТЛ/0	0 ± 30	39	1 - 2	20 - 25	-60 - +155 [2)]	1360 - 1380	Тв. р-р $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$
Н100/0	0 ± 30	95	1 - 2	15 - 20	-60 - +125	1060 - 1120	Тв. р-р БЛТ
ТЛ/+33	+33 ± 30	36	1 - 2	20 - 25	-60 - +155 [2)]	1360 - 1380	Тв. р-р $LaAlO_3$ - $CaTiO_3$
ЦМ-4	+60 ± 20	6,5	1 - 2	30 - 40	-60 - +155	1380 - 1400	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (цельзиан)
Ф-58	+100 ± 30	7	1 - 3	30 - 35	-60 - +155	1320 - 1360	$2MgO\ SiO_2$ (форстерит)

Примечания: [1)] - Остальные электрические и механические характеристики - согласно ОСТ11 0309-86.
[2)] - Работоспособен до температуры +315°С.

Приложение 2.

Характеристики сегнетокерамических конденсаторных материалов, наиболее широко применяемых в российской промышленности. [1)]

Промышленная марка материала	Группа по ТСЕ конденсаторов		Группа материала по ОСТ11 0309-86	ε при 20°С, f=1 кГц	$tg\delta$ при 20°С, f=1 кГц	$\Delta\varepsilon / \varepsilon_E$ при E= 1 МВ/м	Eпр, МВ/м	Тспек, °С	Основная кристаллическая фаза
	Росс. класс.	По МЭК							
БЦН	Н90	2F4	БVи	18000 - 22000	0,007 - 0,008	-86	4 - 6	1300 - 1360	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$
ВС-1 [2)]	Н90	2F2	БVи	12000 - 14000	0,008 - 0,010	-55	5 - 6	1320 - 1360	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $CaZrO_3$
Т-10000 [2)]	Н90	2F3	БVи	10000 - 11000	0,010 - 0,015	-82	4 - 6	1320 - 1380	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $CaSnO_3$
БКИ	Н90	2F2	БVи	8000 - 10000	0,005 - 0,007	-63	6 - 8	1300 - 1360	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $CaSnO_3$
ВС-4	Н90	2F2	БVи	10000 - 11000	0,008 - 0,010	-35	4 - 6	1100 - 1120	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $CaZrO_3$
СМНТ	Н90	2F2	БVи	18000 - 22000	0,010 - 0,015	-30	4 - 6	950 - 1000	Тв. р-р $PbMg_{1/3} \cdot Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$
Т-4000	Н70	2E2	БVе	4000 - 4500	0,015 - 0,020	-45	5 - 6	1340 - 1380	Тв. р-р $BaTiO_3$ - CeO_2
БНА	Н50	2E1	БVд	3500 - 4000	0,010 - 0,015	-12	5 - 7	1280 - 1340	ЗОС $BaTiO_3$ - Nb_2O_5 - Al_2O_3
ВС-2	Н30	2C1	БV6	2500 - 2700	0,010 - 0,015	-8	5 - 8	1280 - 1320	ЗОС $BaTiO_3$ - Nb_2O_5 - Ln_2O_3

Продолжение приложения 2.

Промышленная марка материала	Группа по ТСЕ конденсаторов		Группа материала по ОСТ11 0309-86	ε при 20°С, f=1 кГц	tgδ при 20°С, f=1 кГц	Δε / $ε_E$ при E= 1 МВ/м	Епр, МВ/м	Тспек, °С	Основная кристаллическая фаза
	Росс. класс.	По МЭК							
Т-2000 [2]	Н30	2С1	БV6	2000 - 2200	0,010 - 0,020	-2	6 - 8	1180 - 1200	ЗОС $BaTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$
НСБС	Н30	2С1	БV6	3500 - 3700	0,010 - 0,020	0	8 - 9	1040 - 1080	Тв. р-р $PbNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$ - $SrNb_2O_6$
Т-3000	Н15	2R1	БV6	3000 - 3200	0,008 - 0,015	-8	4 - 6	1280 - 1340	ЗОС $BaTiO_3$ - $CoNb_2O_6$
Т2Н-А	Н15	2R1	БV6	2500 - 2700	0,008 - 0,015	-10	4 - 6	1100 - 1140	ЗОС $BaTiO_3$ - $CoNb_2O_6$
Т-900	Н50	Не соотв.	БIVa	900 - 1000	0,002	0	8 - 9	1300 - 1340	Тв. р-р $SrTiO_3$-Bi_2O_3-$3TiO_2$
СБ	Н50	То же	БIVa (не соотв. по tgδ)	1800 - 2000	0,003 - 0,005	0	6 - 8	1260 - 1300	Тв. р-р $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$-Bi_2O_3-$3TiO_2$
ТП-3000	Н30 - Н50	Для конд. 3 типа	БVд [3]	3500 - 4000	0,010 - 0,015	-	-	1350 - 1380	ЗОС $BaTiO_3$-$Ba_{0,5}NbO_3$
ТП-8000	Н90	То же	БVи [3]	8000 - 10000	0,010 - 0,015	-	-	1300 - 1340	Тв. р-р $BaTiO_3$-$Nd_{2/3}TiO_3$

Примечания:
[1] Остальные электрические и механические характеристики - согласно ОСТ11 0309-86.
[2] В промышленности применяется несколько составов, не имеющих принципиальных отличий.
[3] В состоянии диэлектрика.

Литература

1. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы.Л.:Энергия,1969.592с.

2. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей).М.-Л.: ГИТТЛ, 1949. 500с.

3. Богородицкий Н.П., Фридберг И.Д. Высокочастотные неорганические диэлектрики. М.: Сов.радио, 1948. 328с.

4. Вул Б.М. К истории открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария. В кн.: Титанат бария. М.: Наука, 1973. С.5-7.

5. Богородицкий Н.П., Кальменс Н.В., Нейман М.И., Полякова Н.Л., Ротенберг Б.А., Салитра Д.Б., Афанасьева М.А., Фридберг И.Д. Радиокерамика. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 553с.

6. Ваку С., Утиратэ М. Керамические конденсаторы с барьерным слоем. //Пер.с яп.Кэнку дзициека хококу. 1967. №5. С.975-1000.

7. Sheppard L.Progress continues in capacitor technology. //Amer. Cer. Soc. Bull. 1993. Vol.72, №3. P.45-57.

8. Scott J.F., Paz de Araujo C.A., Mc.Millan L.D., Yoshimori H., Watanabe H., Mihara T., Azuma M., Ueda T., Ueda D., Kano G. Ferroelectric thin films in integrated microelectronic devices. //Ferroelecrics. 1992. Vol.133, №1-4. P.47-61.

9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука. 1985. 396с.

10. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука. 1971. 476с.

11. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Наука. 1968. 184с.

12. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. 1972. 248с.

13. Казарновский Д.М. Сегнетокерамические конденсаторы. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1956. 223с.

14. Богородицкий Н.П., Волокобинский Ю.М., Воробьёв А.А., Тареев Б.М. Теория диэлектриков. М.-Л.: Энергия. 1965. 344с.

15. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа. 1980. 400с.

16. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия. 1985. 225с.

17. Сканави Г.И.Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: ГИФМЛ. 1958. 907с.

18. Богородицкий Н.П., Фридберг И.Д. Электрофизические основы высокочастотной керамики. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1958. 192с.

19. Бойс Г.В., Михайлова Н.А. Релаксационная поляризация в дефектных твердых растворах сегнетоэлектриков типа перовскита. //ФТТ. 1968. Т.10, №2. С.616-619.

20. Кулик Б.А. О природе диэлектрических потерь керамических материалов при звуковых и радиочастотах. //Электронная техника. 1970. Сер.8. Радиодетали. Вып. 2(19). С.59-66.

21. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. /Под ред. О.Г.Вендика. 1979. М.:Сов. Радио. 272с.

22. Исаева В.Ф., Лифшиц Ю.А., Фридберг И.Д., Черкудинов А.С. Системы окислов, используемых в радиокерамике, и их свойства в области высоких частот. //В кн.: "Высокотемпературная химия силикатов и окислов. Труды 3 всесоюзного совещания по высокотемпературной химии силикатов и окислов". Л.: Наука. 1972. С.112-116.

23. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Изд. МГУ. 1960. 357с.

24. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М.: Сов. Радио. 1969. 240с.

25. Богородицкий Н.П., Гедзюн В.А., Мандрыка Н.А. Высоковольтные керамические конденсаторы. М.: Сов. Радио. 1970. 208с.

26. Ротенберг Б.А., Дорохова М.П. Современное состояние и перспективы развития сегнетокерамических материалов для конденсаторостроения. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1986. Вып. 2(36). С.3-8.

27. Ротенберг Б.А., Дорохова М.П., Дитенкова Т.А., Рябинина С.П. Новые сегнетокерамические материалы для конденсаторостроения. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1989. Вып. 3(76). С.3-6.

28. Ротенберг Б.А., Мудролюбова Л.П., Ненашева Е.А. Современное состояние и перспективы развития высокочастотных керамических материалов для конденсаторостроения. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1987. Вып. 2(67). С.3-10.

29. Волокобинский Ю.М. Механизм пробоя хрупких диэлектриков на высоких и сверхвысоких частотах. //ДАН СССР. 1962. Т.144, №6. С.1985-1988.

30. Волокобинский Ю.М., Медведев К.Е. Термоупругие напряжения в радиодеталях, используемых в приборостроении. //Изв. ВУЗ'ов. Приборостроение. 1962. Т.5, №6. С.101-109.

31. Балыгин И.Е. Электрические свойства твердых диэлектриков. Л.: Энергия.1974.190с.

32. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла (область слабых полей). Труды ЛТИ им.Ленсовета.Л.1962.Вып.62.162с.

33. Князев А.И.Электрическое старение стеклокерамических диэлектриков на основе легкоплавких стекол. //Физика диэлектриков. Тез. докл. Всесоюзной научной конференции. Баку. 1982. Секция "Пробой и электрическое старение". С.54-55.

34. Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия. 1968. 186с.

35. Авдеев А.Л., Данилюк Ю.Л., Розенберг Ю.А. Влияние примесей на скорость накопления дефектов при старении двуокиси титана. //Электронная техника. Сер.8. "Радиодетали". 1969. Вып. 3(16). С.83-87.

36. Розенберг Л.А. Влияние поверхностных слоев на электрические свойства МДМ - структур на основе некоторых титаносодержащих соединений. Кандидатская диссертация. Л., ЛЭТИ им. В.И.Ульянова (Ленина). 1974.

37. Waser R., Klee M.Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films. //Integrated ferroelectrics. 1992. Vol.2. Pp. 23-40.

38. Жуковский В.И., Дорохова М.П. Исследование некоторых твердых

растворов с дефектной структурой на основе титаната бария. //Электронная техника. Сер.8. "Радиодетали". 1971. Вып. 4(25). С.71-74.

39. Ануфриев Ю.А., Гусев В.Н., Смирнов В.Ф. Эксплуатационные характеристики и надежность электрических конденсаторов. М.: Энергия. 1976. 224с.

40. Дахия М.С., Закревский В.А., Слуцкер А.И. Механизмы, контролирующие кинетику электрического разрушения керамик в широкой области температуры. //ФТТ. 1987. Т.29, №12. С.3614-3619.

41. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т.1. М.: Гос.изд. физ.-мат. лит. 1963. 575с.

42. Геликман Б.Ю., Горячева Г.А., Кристалинский Л.Л., Стальбовский В.В. Вопросы качества радиодеталей. М.: Сов. радио. 1980. 328с.

43. Надежность изделий электронной техники для устройств народнохозяйственного назначения. Справочник. Изд.7. СПб.: Электронстандарт. 1991. 232с.

44. Витебская Т.Е., Кристалинский Л.Л., Миколенас Е.С., Мординсон С.Ш. Разработка модели прогнозирования эксплуатационной интенсивности отказов конденсаторов. //Электронная техника. Сер.8. 1989. Вып.1(77). С.9-11.

45. Каминский М.П., Кристалинский Л.Л. Прогнозирование надежности конденсаторов по результатам форсированных испытаний. Обзоры по электронной технике. М.: ЦНИИ "Электроника". Сер.5. 1992. Вып.2(1685). 40с.

46. Егоров Л.И., Каминский М.П., Кристалинский Л.Л., Столов Л.А. Ускоренная оценка надежности керамических монолитных конденсаторов. //Электронная техника. Сер.5. 1983. Вып.2(101). С.55-57.

47. Minford W.J. Accelerated life testing and reliability of high "k" multilayer ceramic capacitors. //IEEE Trans.CHMT-5. 1982. Pp.297-300.

48. Minicoti R., Dhar P. Highly accelerated life testing (HALT) for multilayer ceramic capacitor qualification. //IEEE Trans.CHMT-11. 1988. Pp.342-345.

49. Слуцкер А.И. Прочность и время. //Природа. 1965. №8. С.36-42.

50. Френкель Я.И. Введение в физику металлов. Л.: Наука. 1972. 424с.

51. Кингери У.Д. Введение в керамику. /Пер.с англ. М.: Изд. лит. по строит. 1964. 452с.

52. Писаренко Г.П. Прочность пьезокерамики. Киев: Наукова думка. 1987. 230с.

53. Мудролюбова Л.П., Козловская Е.И., Ротенберг Б.А., Голубева В.А., Щукина Г.С. Термомеханические свойства твердых растворов системы $LaAlO_3$-$CaTiO_3$, применяемых в производстве высокочастотных конденсаторов. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали". 1973. Вып. 2(31). С.9-15.

54. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. /Пер.с англ. М.: Мир. 1965. 555с.

55. Крамаров С.О., Егоров И.Я., Кацнельсон Л.М. Локальные фазовые превращения при разрушении сегнетоэлектриков. //ФТТ. 1986. Т.25, №9. С.2858 -2860.

56. Андреева Н.А., Жуковский В.И., Козловская Е.И. Термостойкость сегнетоэлектрических материалов. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали".1971.Вып.3(24).С.43-47.

57. Бойс Г.В., Нейман М.И. Электрические и механические свойства поликристаллических ионных диэлектриков в связи с их тепловой обработкой. //В кн.: Физика диэлектриков. Труды 2-й всесоюзной конференции. М.: АН СССР. 1960. С.220-229.

58. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. /Пер.с англ. М.: Мир. 1974. 228с.

59. Исупов В.А. О диэлектрической поляризации твердых растворов на основе $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. //ФТТ. 1970. Т.12, №5. С.1380-1385.

60. Аксенова Л.А., Мудролюбова Л.П., Ротенберг Б.А., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г., Иванова М.П. Высокочастотные диэлектрики на основе беститановых соединений для изготовления монолитных конденсаторов с молибденовыми электродами. //Электронная техника. Сер.5. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1976. Вып. 4(11). С.3-11.

61. Палацкий А. Техническая керамика. /Пер.с нем. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1959. 176с.

62. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. М.-Л.: Наука. 1965. 546с.

63. Martin H.-J.Die Ferroelectrica. Leipzig.: Akademie Ferlag. 1964. 551p.

64. Александров Л.А., Лискер К.Е., Фридберг И.Д. Электрические свойства твердых растворов двойных систем на основе титаната кальция. //Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т.31, №11. С.1898-1901.

65. Ротенберг Б.А., Мудролюбова Л.П., Лимарь Т.Ф. Физико - химические основы получения конденсаторных керамических материалов. //В кн.: Материалы 4 межотраслевой конференции по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них. М.: ВНИИРЕА. 1973. С.137-144.

66. Лискер К.Е., Кускова Л.В. Долговременная электрическая прочность составов на основе титаната кальция. //Электронная техника. Сер.8. "Радиодетали". 1969. Вып. 1(14). С.25-30.

67. Лимарь Т.Ф.,Майдукова Т.П., Мудролюбова Л.П., Фридберг И.Д. Новый метод синтеза исходных соединений, служащих основой радиотехнической керамики. //Стекло и керамика. 1967. №9. С.24-28.

68. Мудролюбова Л.П., Ротенберг Б.А. Керамические высокочастотные материалы для конденсаторов с жестким допуском по ТКЕ. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали". 1972. Вып. 3(28). С.19-26.

69. Jonker G.H., Kwestroo W.J. Ternary systems BaO - TiO_2 - SnO_2 and BaO - TiO_2 - ZrO_2. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1958. Vol. 41, №10. Pp.390-394.

70. O'Bryan H.M., Thomson J. Phase equilibria in the TiO_2 - rich region of system BaO - TiO_2. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1974. Vol. 57, №12. Pp.522-526.

71. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. /Пер. с яп. М.: Энергия. 1976. 336с.

72. Александров Л.А., Исаева В.Ф., Лискер К.Е. Керамические материалы с особо стабильным ТКЕ в широком интервале рабочих температур. //Вопросы радиоэлектроники. Сер.3. "Детали и компоненты аппаратуры". 1965. Вып.1. С.61-67.

73. Александров Л.А., Лискер К.Е. Высокочастотные конденсаторные

материалы на основе системы BaO - TiO_2 (вблизи соединения $Ba_2Ti_9O_{20}$). //Электронная техника. Сер.8. "Радиодетали". 1971. Вып. 3(24). С.25-36.

74. Аксенова Л.А., Мудролюбова Л.П., Ротенберг Б.А., СолдатоваО.М. Влияние минерализаторов на спекание и электрические свойства керамики на основе дибариевого нонатитаната для высокочастотных конденсаторов. //Электронная техника. Сер.5. "Радиодетали". 1973. Вып. 2(31). С.17-21.

75. Мудролюбова Л.П., Ротенберг Б.А., Картенко Н.Ф., Борщ А.Н., Прохватилов В.Г., Костиков Ю.П., Иванова М.П. Исследование физико - химических свойств образцов систем $BaTiO_3$ - $Ln_2O_3{\cdot}3TiO_2$. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1981. Т.17, №4. С.683-686.

76. Kolar R., Gaberscek S., Volavsek R., Parker H.S., Roth R.S. Synthesis and crystal chemistry of $BaNd_2Ti_3O_{10}$, $BaNd_2Ti_5O_{14}$, and $Nd_2Ti_9O_{24}$. //Journ. Solid State Chem. 1981. Vol. 38, №2. Pp.158-162.

77. Разгон Е.С., Генс А.М., Варфоломеев М.Б., Коровин С.С., Костомаров В.С. О сложных титанатах бария и лантана. //ЖНХ. 1980. Т.25, №6. С.1701-1704.

78. Матвеева Р.Г., Варфоломеев М.Б., Ильющенко Л.С. Уточнение состава и кристаллическая структура $Ba_{3,75}Pr_{9,5}Ti_{18}O_{54}$. //ЖНХ. 1984. Т.29, №1. С.31-34.

79. Ненашева Е.А., Сидорова Н.М., Картенко Н.Ф., Мудролюбова Л.П., Ротенберг Б.А., Глушкова В.Б. Соединения в системах $BaLn_2O_4$ - TiO_2 (Ln - La, Nd). //Изв. АН СССР. 1985. Т.21, №9. С.1524-1527.

80. Takahashi J.,Ikegami T. Occurence of dielectric (1:1:4) compound in ternary system BaO - Ln_2O_3 - TiO_2(Ln = La,Nd and Sm) : an improved coprecipitation method for preparing a single - fase powder of ternary compound in the BaO - La_2O_3 - TiO_2 system. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1991. Vol.74, №8. Pp.1868 - 1862.

81. Nenasheva Ye.A., Kartenko N.P., Kamushkina I.B., Pyshkov V.P. Physiko - chemical properties of barium - rare ears titanate - based ceramic materials for capacitors. //In: Proceedings of the international conference "Electronic ceramics - production and properties." Riga. University of Latvia. 1990. P.2. Pp.79-81.

82. Мудролюбова Л.П., Лискер К.Е., Ротенберг Б.А., Лимарь Т.Ф., Борщ А.Н. Керамические материалы на основе соединений $BaLn_2Ti_4O_{12}$ для высокочастотных конденсаторов. //Электронная техника. Сер.5. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1982. Вып. 1(46). С.3-8.

83. Бутко В.И., Белоус А.Г., Ненашева Е.А., Поплавко Ю.М., Ротенберг Б.А., Ушаткин Е.Ф. СВЧ - диэлектрические свойства барийлантаноидных тетратитанатов. //ФТТ. 1984. Т.26, №10. С.2151 - 2155.

84. Ненашева Е.А., Ротенберг Б.А., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г. Диэлектрические свойства и структура титанатов РЗЭ и щелочноземельных металлов при изовалентных замещениях в различных подрешетках. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т.16, №6. С.1040 - 1043.

85. Костомаров В.С., Ильющенко Л.С. Исследование и разработка стеклокерамических материалов для монолитных конденсаторов. //Электронная техника. Сер. "Материалы". 1979.Вып. 10(135). С.75-79.

86. Мудролюбова Л.П., Борисенко А.И., Николаева Л.В. Влияние способа введения минерализующих добавок на спекание и электрические свойства высокочастотной керамики. //В кн.: "Современные достижения в

области конденсаторных,сегнето- и пьезоэлектрических материалов и опыт их использования в промышленности." Л.: ЛДНТП. 1981. С.35-39.

87. Камушкина И.Б., Ненашева Е.А. Высокочастотные керамические материалы с низкой температурой спекания для конденсаторостроения. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1991. Вып. 3(84). С.3-6.

88. Камушкина И.Б., Ненашева Е.А. Шихта керамического материала для высокочастотных конденсаторов с температурным коэффициентом ёмкости от - $30 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до $+30 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Патент РФ №2035778, приоритет от 15.06.92г.

89. Камушкина И.Б., Ненашева Е.А. Шихта керамического материала для высокочастотных конденсаторов с величиной температурного коэффициента ёмкости - $(47 \pm 30) \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Патент РФ №2035779. Приоритет от 15.06.92г.

90. Foster B.C., Symes W.J., Davis E.A., Yan P. New dielectric composition for capacitors. //Ceramic Industry. V.148, № 13. 1998. Pp.29-34.

91. Ненашева Е.А., Картенко Н.Ф., Усов О.А. Низкотемпературные керамические материалы на основе ниобатов висмута со структурой пирохлора. //14 Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тез. докладов. Иваново: Изд. Ивановского Госуниверситета. 1995. С.285.

92. Ненашева Е.А., Картенко Н.Ф. Магний-, цинк-, никельзамещенные ниобаты висмута. //Патент РФ №2021207. Приоритет от 15.10.90г.

93. Трухина Н.П., Кузьмина И.И. Электронная техника. Сер. "Детали и компоненты аппаратуры." 1962. Вып.5. С.37-41.

94. Сканави Г.И., Ксендзов Я.М., Тригубенко В.А., Прохватилов В.Г. Релаксационная поляризация и потери в несегнетоэлектрических диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью.//ЖЭТФ. 1957. Т.33, №2. С.320 -333.

95. Лискер К.Е. Электрические свойства твердых растворов системы $(Sr, Bi_{2/3})TiO_3$ - $CaTiO_3$. //Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т.31, №11. С.1832-1834.

96. Серебренникова С.З., Семилетова Д.В., Гиндин Е.И. Исследование материалов в системе титанатов стронция,кальция и висмута. //Электронная техника. Сер. "Материалы". 1973. Вып. 5. С.10-14.

97. Серебренникова С.З., Семилетова Д.В., Козловский Л.В. Исследование некоторых свойств стронций - висмут - кальциевых титанатов в связи с их составом. Влияние окислов ниобия и церия. //Электронная техника. Сер. "Материалы". 1976. Вып. 3. С.10-14.

98. Лискер К.Е., Кускова Л.В., Дыкман Д.Г. Керамические материалы с высокой диэлектрической проницаемостью для толстопленочных RC - схем. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали". 1972. Вып. 3(28). С.19-26.

99. Поляков А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов. М.: Радио и связь. 1989. 200с.

100. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа. 1990. 423с.

101. Кириллова Г.К., Михайлова Г.А., Ротенберг Б.А. Керамический материал. Авт.свид.СССР №697467. Приоритет от 14.11.1977 г. Опубл. Бюлл. №42.18.11.1979.

102. Аксенова Л.А., Ротенберг Б.А., Смирнов В.П. Высокотемпературные монолитные конденсаторы с повышенным значением сопротивления изоляции. //Электронная техника.Сер."Радиодетали и радиокомпоненты." 1981. Вып. 2(43). С.3-5.

103. Аветиков В.Г., Зинько Э.И. Магнезиальная электротехническая керамика. М.: Энергия. 1973. 184с.

104. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь. 1989. 297с.

105. Ильченко М.Е., Взятышев В.Ф., Гассанов Л.Г., Безбородов Ю.М., Бергер М.Н., Добромыслов В.С., Капилевич Б.Ю., Нарытник Т.Н., Федоров В.Б.,Черный Б.С. Диэлектрические резонаторы. М.: Радио и связь. 1989. 328с.

106. Mhaisalkar S.G., Readey D.W., Akbar S.A. Microwave dielectric properties of doped $BaTi_4O_9$. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1991. Vol.74, №8. Pp. 1894-1898.

107. Shin-ichi Hirano, Hayashi T., Hettori A. Chemical processing and microwave characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ microwave dielectrics. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1991. Vol.74,№6. Pp.1320-1324.

108. Нарытник Т.Н., Войтенко А.Г., Ротенберг Б.А., Мудролюбова Л.П., Лискер К.Е. Исследование термостабильных диэлектриков для высокодобротных СВЧ-резонаторов. //Электронная техника. Сер. "Электроника СВЧ". 1978. Вып. 10. С.102-106.

109. Гассанов Л.Г., Ротенберг Б.А., Нарытник Т.Н., Мудролюбова Л.П., Войтенко А.Г., Денисенко В.Н., Федоров Б.В. Термостабильные высокодобротные диэлектрические резонаторы для СВЧ - микроэлектроники. //Электронная техника. Сер. "Электроника СВЧ". 1981. Вып. 6(330). С.21-25.

110. Nenasheva Y.A., Mudroliubova L.P., Kartenko N.F., Koslov G.V., Gorshunov B.P. Dielectric materials for high - frequency applications. // In: Proceedings of the international conference "Electronic ceramics - production and properties". Riga. University of Latvia. 1990. P.2. Pp.82-84.

111. Nenasheva Y.A. Ceramic materials for high - quality dielectric resonators of microwave range. //Mat. Res. Sos. Symp. Proc. 1992. Vol. 269. P.607-610.

112. Мудролюбова Л.П., Ненашева Е.А., Картенко Н.Ф., Трубицина О.Н., Войтенко А.Г., Колотий И.И., Колышкин Ю.Н. Керамическая масса для термостабильных диэлектрических резонаторов. Патент РФ №1391356. Приоритет от 30.09.86 г.

113. Dielectric resonators and related products. Каталог фирмы "Trans - Tech" (США). 1996.

114. Высокочастотные керамические материалы и микроволновые элементы. Каталог фирмы ООО "Керамика". СПб. 2000.

115. De Vries R.C., Roy R. Phase eqilibrum in system $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1955. Vol.38,№4. Pp.142-146.

116. Вербицкая Т.Н., Жданов Г.С., Веневцев Ю.Н., Соловьев С.П. Электрические и рентгенографические исследования системы $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$. //Кристаллография. 1958. Т.3, №2. С.186-195.

117. Hennings D., Schell A., Simon G. Diffuse phase transition in $Ba(Ti_{1-y},Zr_y)O_3$ ceramics. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1982. Vol.65, №11.

Pp.539 -544.

118. Веневцев Ю.Н., Вербицкая Т.Н., Жданов Г.С., Соловьев С.П. Электрические и рентгенографические исследования системы $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$. //В кн.: Физика твердого тела. Сб.статей.М.-Л.: АН СССР. 1959. С.199-205.

119. Дорохова М.П., Ротенберг Б.А., Рябинина С.П., Костиков Ю.П. Структура и электрофизические свойства некоторых новых керамических материалов на основе титаната бария для керамических конденсаторов. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1988. Вып.1(70). С.3-5.

120. Жуковский В.И., Заремба Н.Е. Особенности образования твердых растворов в системе $BaTiO_3$ - CeO_2.//Электронная техника. Сер. "Материалы". 1975. Вып.7. С.31-37.

121. Haussonne J.M., Desgardin G., Bajolet Ph., Raveau B. Barium titanate perovskite sintered with lithium fluoride. //Journ.Amer. Cer.Soc. 1983. Vol.66, №11. Pp.801-807.

122. Пахомова Н.И., Ротенберг Б.А., Лаверко Е.Н. Исследование влияния добавок фтористого лития на спекание и свойства керамики титаната бария. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1991. Вып.3(84). С.6-7.

123. Ротенберг Б.А. Температурно-полевые характеристики диэлектрической проницаемости сегнетокерамических конденсаторных материалов. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1991. Вып.3(84). С.12-15.

124. Пешиков Е.В. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент: Изд. "Фан" Узб.ССР. 1986. 139с.

125. Ломасов В.Н., Шустров Б.А., Ярмаркин В.К. Электронная модель старения конденсаторной сегнетокерамики. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1985. Вып.4(61). С.26-30.

126. Ротенберг Б.А., Никитина Н.И., Завьялов В.И. О пьезоэффекте сегнетокерамических конденсаторов. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали". 1966. Вып.1. С.3-8.

127. Ротенберг Б.А. Пьезоэлектрики. //В кн.: Справочник по электротехническим материалам. Л.: Энергоатомиздат. 1989. Т.3. С.579-591.

128. Рубинштейн О.В., Исупов В.А., Ротенберг Б.А.,Панова Т.В., Емельянова Н.В. Диэлектрические свойства сегнетокерамики на основе твердых растворов системы $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1988. Вып.2(71). С.3-7.

129. Takamizawa B.N., Utsumi K., Yonezawa M., Ohno T. Large capacitance multilayer ceramic capacitor. //NEC research and development. 1982. №64. Pp.10-16.

130. Ротенберг Б.А., Ганин В.А., Магомадова Т.А. Диэлектрические свойства сегнетокерамических материалов в системе феррониобат свинца - ферротанталат свинца. //Изв.АН СССР. Сер.физ. 1990. Т.54, №6. С.1159-1162.

131. Ганин В.А., Ротенберг Б.А. Новые сегнетокерамические конденсаторные материалы на основе сложных свинецсодержащих перовскитов. //Электронная техника.Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1991. Вып. 2(83). С. 3-4.

132. Kawakita Konji,Kimura Suzushi,Orinaka Hideyuki,Yokotani Yonichiro, Ishikawa Moriko. Пат. США 5006956 MKU^5 H01 G4/12 C 04 B 35/46.

133. Faruya M., Mori T., Ochi A., Saito S., Takahashi S.Dielectric properties and crystal structures in ternary system $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$ - $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$. //Jap. Journ. Appl. Phys.,pt 1.1992-31. №9B. Pp.3139 - 3143.

134. Morimoto Tadashi, Nakajima Norio, Sano Harunoby. Пат. США MKU^5 C 04 B 35/49. Murata Mgf.Co.Ltd.,приор.18.09.1989. №1 - 241584 (Япония) HKU 501/32.

135. Смажевская Е.Г., Фельдман Н.Б. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Сов.радио.1971.197с.

136. Глозман И.А. Пьезокерамика. М.: Энергия. 1967. 270с.

137. Shrout T.R., Hallyal A. Preparation of lead - based ferroelectric relaxors for capacitors. //Amer.Cer.Soc.Bull. 1987. Vol.66. Pp.704-709.

138. Ротенберг Б.А. Современные достижения в области конденсаторных керамических материалов и опыт их использования в промышленности. //В кн.: Современные достижения в области конденсаторных, сегнето - и пьезоэлектрических материалов и опыт их использования в промышленности. Л.: ЛДНТП. 1981. С.4-12.

139. Бойс Г.В., Великая Н.П., Волкова В.А., Иванов И.К., Костиков Ю.П., Михайлова Н.А., Уткина Т.Б. Химическая неоднородность твердых растворов $BaTiO_3$ - $BaNb_2O_6$, отклонение от стехиометрии, поверхностная фаза и образование диэлектрических пленок на восстановленной сегнетокерамике. //В кн.:Материалы для электронной техники.М.: НИИТЭхим. 1980. С.23-30.

140. Галлай И.Я., Ротенберг Б.А., Ячменева А.А. Влияние условий синтеза на формирование структуры и диэлектрические свойства системы $BaTiO_3$ - $Ba_{0,5}NbO_3$. //Электронная техника. Сер. "Материалы". 1981. Вып. 3(176). С.40-44.

141. Бойс Г.В., Гиндин Е.И., Жуковский В.И., Михайлова Н.А., Прохватилов В.Г. Механизм образования ниобата бария со структурой калиево-вольфрамовой бронзы. //Изв.АН СССР. Неорг. матер. 1974. Т.10, №2. С.301-303.

142. Rawal B.S., Kahn M., Buessem W.R. Grain core - grain shell structure in barium titanate based dielectrics. //In:Advances in Ceramics. Columbus, Ohio. 1981. Vol.1. Pp.1-18.

143. Браун В. Диэлектрики. М.: ИЛ. 1961. 326с.

144. Поляков С.М.,Галлай И.Я., Гиндин Е.И., Лаверко Е.Н., Прохватилов В.Г. Твердые растворы $BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O_3$. //Изв.АН СССР. Неорг. матер. 1990. Т.26, №10. С.2160-2164.

145. Андреева Н.А., Грушевская О.А., Жуковский В.И. Некоторые соображения о путях получения материалов со сглаженной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости. //Изв.АН СССР. Сер.физ. 1960. Т.24, №10. С.2160-2164.

146. Жуковский В.И., Дорохова М.П., Зарембa Н.Е., Дыкман Д.Г., Бойс Г.В. Данные термографического исследования титаната бария с некоторыми добавками. //Изв.АН СССР. Сер.физ. 1960. Т.24, №10. С.1294-1295.

147. Chu M.S.H., Hodgkins C.E., Rose D.C. Low temperature fired

dielectric ceramic composition with flat TC characteristic and method of making. Пат. США 4540676 С 04 В 35/46.

148. Ротенберг Б.А., Дорохова М.П., Захарова С.Е., Лаверко Е.Н., Австрикова Н.М. Зонально-оболочечная структура керамики твердых растворов титаната - ниобата бария. //12 Всесоюзная конференция по физике диэлектриков. Тез. докл. НИИ физики при РГУ. Ростов-на-Дону. 1989. Т.3. С.59.

149. Francombe M.N. The structure and ferroelectric properties in lead - barium and barium - strontium niobates. //Acta crystallographica. 1960. Vol.13, №2. Pp.131-140.

150. Ротенберг Б.А. Электрические свойства трехкомпонентных твердых растворов метаниобатов свинца и щелочноземельных металлов. //Вопросы радиоэлектроники. Сер. 3. 1961. №3. С.56-65.

151. Ротенберг Б.А., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г. О связи состава, структуры и электрических свойств твердых растворов метаниобатов свинца и щелочноземельных металлов. //Вопросы радиоэлектроники. Сер. 3. 1964. №1. С.35-46.

152. Поляков С.М., Гиндин Е.И., Лаверко Е.Н., Штельмах С.В., Шустров Б.А. Двойниковая текстура сегнетоэлектрических твердых растворов на основе тетрагонального метаниобата свинца. //ФТТ.1992. Т. 34, №10. С.3035 - 3041.

153. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в системе $PbNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$ - $SrNb_2O_6$. //ФТТ. 1959. Т.1, №3. С.442-449.

154. Yonezawa M., Miyauchi M., Utsumi K., Sato S. A new low firing X7R multilayer ceramic capacitors. //NEC res. and development. 1987. №85. Pp.1-5.

155. Ushikoba F.,Sawamura K. YB lead complex perovskite ferroelectric material. //Japan Journ. Appl. Phys. Pt.1. 1992. Vol.31,№9B. Pp.3124-3127.

156. Susumu Nishigaki, Kanji Murano,Akio Ohicoshi. Dielectric properties of ceramics in the system $(Sr_{0,50}Pb_{0,25}Ca_{0,25})TiO_3$ - $Bi_2O_3{\cdot}3TiO_2$ and their applications in a high - voltage capacitors. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1982. V.65, №11. Pp.554-560.

157. Прокопало О.И., Раевский И.П. Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита. Ростов-на-Дону: Изд.Ростовского Госуниверситета. 1985. 104с.

158. Шефтель И.Т. Терморезисторы. М.: Наука. 1973. 415с.

159. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. 376с.

160. Шибанов Е.В., Чухланцев В.Г. Приближенный расчет термодинамических характеристик некоторых цирконатов. //ЖНХ. 1969. Т.14, №3. С.645-647.

161. Лаврова К.Е., Третьякова О.Н., Рубальский Г.Д., Симо Г.П. Пути создания высокочастотных керамических конденсаторов с электродами из неблагородных металлов. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты." 1987. Вып. 4(69). С.3-6.

162. Батыгин В.И., Метелкин В.И., Решетников А.М. Вакуумно - плотная керамика и её спаи с металлами. М.: Энергия. 1973.408с.

163. Костиков Ю.П., Рубальский Г.Д., Ярмаркин В.К. Термогравиметрическое исследование процесса восстановления некоторых соединений системы BaO - TiO_2. //Изв.АН СССР. Неорг. матер. 1991. Т.27, №4. С.816-821.

164. Физико-химические свойства окислов. Справочник. /Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургиздат. 1978. 472с.

165. Рубальский Г.Д., Ярмаркин В.К. Фазовый состав и устойчивость к восстановлению керамики на основе $BaTiO_3$. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1990. Т.26, №11. С.2412-2417.

166. Леонов А.И., Аксенова Л.А., Андрущенко Н.С., Костиков Ю.П., Ротенберг Б.А. Рентгеноэлектронное исследование титаната кальция с добавками окислов кальция и магния. //ДАН СССР. 1976. Т.227, №4. С.887-888.

167. Леонов А.И., Аксенова Л.А., Андрущенко Н.С., Костиков Ю.П., Лаверко Е.Н., Ротенберг Б.А. Механизм защиты от восстановления $CaTiO_3$ при обжиге его в водороде. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. Т.12, №2. С.302-305.

168. Аксенова Л.А., Костиков Ю.П., Леонов А.И., Ротенберг Б.А., Стрыканов В.С. Влияние поверхностных микрофаз на восстановление титаната стронция. //Изв. АН СССР. 1985. Т.21, №6. С.968-971.

169. Аксенова Л.А., Костиков Ю.П., Леонов А.И., Ротенберг Б.А., Стрыканов В.С. Влияние щелочноземельных окислов на образование поверхностных микрофаз, защищающих титанат стронция от восстановления. //ЖПХ. 1986. №2. С.252-255.

170. Костикова Г.П., Костиков Ю.П. Химические процессы при легировании оксидов. СПб.: Изд. СПб-Госуниверситета. 1997. 156с.

171. Sakabe Y., Hamaji Y., Nishijama T. New barium titanate - based material for MLCs with Ni electrode. //Ferroelectrics. 1992. Vol.133, №1-4. Pp.133-139.

172. Bultitude J., Chu M., Rae A. New developments in base metals X7R systems. //10-th European Passive Components Symposium,Oct. 1996,Nice, France. Electronic components institute internationale, Ltd. 1996. Pp. 81-91.

173. Yamamatsu J., Kavano N.,Arashi T.,Sato A.,Nakano Y.,Nomura T. Reliability of multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes. //Journ. of Power Sources. V.60. 1996. Pp.199-203.

174. Kato J., Yokotan Y., Kagata H., Nakatani S., Kugimura K. Multilayer ceramic capacitors with copper electrode. //National Technical Report. V.35, №3. 1989. Pp.248-254.

175. Леонов А.И., Аксенова Л.А., Андрущенко Н.С., Костиков Ю.П., Мудролюбова Л.П., Ротенберг Б.А. Перераспределение фаз в твердом растворе $CaTiO_3$ - $LaAlO_3$ при обжиге в водороде. //Изв.АН СССР. Неорг. матер. 1977. Т.13, №7. С.1323-1324.

176. Оделевский В.И., Стрельцына Р.Н. Керамический конденсаторный материал. А.с. СССР №229634. Приоритет 21.07.67. Опубл. БИ 1968. №33.

177. Ротенберг Б.А., Стрельцына Р.Н. Керамический материал. А.с. СССР № 518932. Приоритет 4.02.75.

178. Фервей Е. Окисные полупроводники. В кн.: "Полупроводниковые материалы" /Пер. с англ. под ред. В.М.Тучкевича. М.: ИЛ. 1954. С.201-214.

179. Бойс Г.В., Михайлова Н.А. Запирающий слой в восстановленном титанате бария. //Вопросы радиоэлектроники. Сер.3. "Детали и компоненты аппаратуры." 1963. Вып. 1. С.17-23.

180. Квантов М.А., Костиков Ю.П., Леонов А.И. Магнетохимическое исследование диоксида титана, легированного пентаоксидом тантала. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т.18, №6. С.1049-1052.

181. Квантов М.А., Костиков Ю.П. Магнетохимическое исследование титаната бария, легированного пентаоксидом тантала. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т.18, №6. С.988-990.

182. Леонов А.И., Квантов М.А., Костиков Ю.П. Магнетохимическое исследование титаната бария, легированного оксидом иттрия. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т.19, №5. С.799-802.

183. Полупроводники на основе титаната бария. /Пер. с яп. М.: Энергоиздат. 1982. 328с.

184. Ротенберг Б.А., Данилюк Ю.Л., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г. Электрофизические и радиоспектроскопические исследования титаната бария с добавками окислов трехвалентных элементов // ФТТ. 1965. Т.7, №10. С.3048-3053.

185. Ротенберг Б.А., Данилюк Ю.Л. О природе возникновения полупроводниковых свойств легированного титаната бария. //Изв. АН СССР. Сер.физ. 1967. Т.31, №11. С.1824-1828.

186. Квантов М.А., Костиков Ю.П., Тесленко С.П., Ярмаркин В.К. Распад керамик $BaTiO_3$ и TiO_2 при термоокислительных обработках. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1985. Т.21, №3. С.480-483.

187. Костиков Ю.П., Лейкина Б.Б. Закономерности компенсации электронной проводимости при сложном легировании $BaTiO_3$. //Иэв.АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т.19, №8. С.1365-1367.

188. Ротенберг Б.А., Никитина Н.И. Компенсация полупроводниковых свойств легированного титаната бария. //Электронная техника. Сер.8. "Радиодетали." 1967. Вып. 2. С.45-49.

189. Григорьев Н.Т., Ротенберг Б.А., Сорокин В.О., Федорин В.Л. Исследование диффузии некоторых редкоземельных элементов и вольфрама в керамику на основе титаната бария методом радиоактивных изотопов. //Вопр. радиоэлектроники. Сер.3. "Детали и компоненты аппаратуры". 1965. Вып. 3. С. 75-84.

190. Текстер-Проскурякова Г.Н., Шефтель И.Т. Полупроводниковые титанаты бария - стронция с положительным температурным коэффициентом сопротивления. //ФТТ. 1963. Т.5, №12. С.3463-3472.

191. Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио. 1967. 451с.

192. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергия. 1971. 311с.

193. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. М.-Л.: АН СССР. 1957. 491с.

194. Берман Л.С. Нелинейная полупроводниковая ёмкость. М.: Физматгиз. 1963. 86с.

195. Галлай И.Я., Ротенберг Б.А., Шор М.В., Ячменева А.А. Анализ структуры полупроводниковых керамических конденсаторов реоксидированного типа методами петрографии и диэлектрической спектроскопии. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1985. Вып. 1(58). С. 6-11.

196. Галлай И.Я., Розенберг Л.А., Ротенберг Б.А. Определение профиля удельного сопротивления реоксидированного слоя на поверхности полупроводниковой сегнетокерамики методом диэлектрической спектроскопии. // Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1986. Вып. 1(62). С.17-19.

197. Галлай И.Я., Розенберг Л.А., Уткина Т.Б. Влияние дефектов диэлектрических слоев на электропроводность конденсаторов реоксидированного типа. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1986. Вып. 2(63). С.15-18.

198. Бойс Г.В., Жуковский В.И., Михайлова Н.А. Полупроводниковые сегнетокерамические конденсаторы. //Электронная промышленность. 1973. №1. С. 63-66.

199. Daniels J., Hardtl K.H., Hennings D., Wernike R. Defect chemistry and electrical conductivity of doped barium titanate ceramics. //Philips research reports. 1976. Vol.31, №6. Pp.487-566.

200. Wernicke R. The influence of kinetic processes on electrical conductivity of donor - doped $BaTiO_3$ ceramics. //Phys. stat. solidy (a). 1978. Vol.47, №1. Pp.139-144.

201. Wernicke R. Two - layer model, explaining the properties of $SrTiO_3$ boundary layer capacitors. //In: Advances in ceramics. Columbus, Ohio. The American Ceramic Sosiety, Inc. 1981. Vol.1. Pp.272-281.

202. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь. 1983. 128с.

203. Goodman G.Capacitors based on ceramic grain boundary barrier layers - a review. //In: Advances in ceramics. Columbus, Ohio. The American Ceramic Society, Inc. 1981. Vol.1. Pp.215-231.

204. Brauer H., Kuschke R. Erzeugung und Eigenschaften inner Sperrschichten in halbleitender $BaTiO_3$ - Keramik. //Keramische Zeitschrift. 1970. Jg.22, №12. S.735-741.

205. Барсукова Н.А., Дорохова М.П., Жуковский В.И., Ротенберг Б.А. Исследование конденсаторной керамики с межзерновыми слоями на основе полупроводникового титаната бария. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1986. Вып. 2(63). С.8-11.

206. Nobutatsu Yamaoka, Tetsuo Matsui. Properties of $SrTiO_3$ - based boundary layer capacitors. //In:Advances in ceramics. Columbus, Ohio. The American Ceramic Society, Inc. 1981. Vol.1. Pp.232-241.

207. Franken P.E.C., Viegers M.P.A., Gehring A.P. Microstructure of $SrTiO_3$ boundary layer capacitor material. //Journ. Amer. Cer. Soc.1981. Vol.64, №12. Pp.687-690.

208. Park H.D., Payne D.A. Characterization of internal boundary layer capacitors. //In: Advances in ceramics. Columbus, Ohio. The American Ceramic Sosiety, Inc. 1981. Vol.1. Pp.242-253.

209. Вербицкая Т.Н. Сегнетоэлектрики. //В кн.: Справочник по электротехническим материалам. Л.: Энергоатомиздат. 1988. С.550-579.

210. Смоленский Г.А. Керамический сегнетоэлектрик. Авт. свид. СССР № 98178 с приоритетом от 02.02.1951. Зарегистрировано 31.05.1954.

211. Вербицкая Т.Н., Александрова Л.М., Синицына Л.С. Характеристики различных видов сегнетокерамики для варикондов.

//Вопросы радиоэлектроники. Сер.3. "Радиодетали и узлы." 1960. Вып.5-6. С.3-20.

212. Булыбенко В.Ю., Вербицкая Т.Н., Анципарович В.Ф., Терпиловский В.С., Анисимов В.И. Вариконды в электронных импульсных схемах. М.: Сов. Радио. 1971. 272с.

213. Справочник по электрическим конденсаторам./ Под ред. Четверткова И.И. и Смирнова В.Ф. М.: Радио и связь. 1983. 576с.

214. Вербицкая Т.Н. Вариконды. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1958. 63с.

215. Биренберг И.Э. Вариконды в качестве шунтов индуктивности в искробезопасной шахтной аппаратуре. //Вопросы радиоэлектроники. Сер. 3. "Радиодетали и узлы". 1960. Вып. 5-6. С.74-83.

216. Вербицкая Т.Н., Мироненко И.Г., Беляев В.М., Соколова Л.С., Светлова Л.В., Сельвич А.Н. Планарные СВЧ - вариконды с малыми диэлектрическими потерями. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1988. Вып. 2(71). С.31-35.

217. Вендик О.Г., Мироненко И.Г., Тер-Мартиросян Л.Т. Продвижение сегнетоэлектрических управляющих устройств в высокочастотную область диапазона СВЧ. //Изв. АН СССР. Сер. физ. Т.51, №10. 1987. С.1748-1752.

218. Kozyrev A., Ivanov A., Keis V., Khazov M., Osadchy V., Samoilova T., Soldatenkov O., Pavlov A., Koepf G., Mueller C., Galt D., Rivkin T. Ferroelectric films:nonlinear properties and applications in microvave devices. //Microvave symposium digest, 1998. IEEE MTT-S International. Vol.2. Pp.985-988.

219. Vendik O.V., Hollmann E.K., Kozyrev A.B., Prudan A.M. Ferroelectric tuning of planar and bulk microwave devices. //Journal of Superconductivity. Vol.12, №2. 1999. Pp.325-338.

220. Jih-Wei Liou, Bi-Shiou Chiou. DC field dependence of dielectric characteristics of doped $Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$ with various grain sizes in paraelectric state. //Jpn. Journ. Appl. Phys. V.36, pt 1, №7A. 1997. Pp.4359 -4368.

221. Пономаренко В.Д., Роздова Р.А., Айнштейн Р.Г., Горячева Г.А. Стеклоэмалевые и стеклокерамические конденсаторы. М.: Энергия. 1972. 160с.

222. Дукаревич Н.Я., Нейман М.И., Афанасьев Б.Н. Низковольтные высокочастотные герметичные конденсаторы типа К21-7 на основе тонких прозрачных пленок стекла. //Электронная техника. Сер.8. "Радиодетали". 1970. Вып. 2(19). С.3-18.

223. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М.: Мир. 1967. 263с.

224. Андреева Т.А., Веребейчик Н.М., Журавлева Г.П., Фридберг И.Д. Некоторые виды легкоплавких стекол для конденсаторов. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1981. Вып. 1(42). С.8-11.

225. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир. 1970. 312с.

226. Блохина Г.П., Дукаревич Н.Я., Жаркова А.Я., Нейман М.И. Сикондовые материалы для высоковольтных и низковольтных конденсаторов. //Электронная промышленность. 1972. №4. С.94-99.

227. Блохина Г.П., Дукаревич Н.Я., Наумова Т.А., Петрова М.Л., Костиков Ю.П. Влияние состава стеклофазы на структуру и свойства конденсаторных ситаллов на основе твердых растворов ниобатов и титанатов свинца - бария - стронция. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т.23, №8. С.1377-1381.

228. Ренне В.Т., Багалей Ю.В., Фридберг И.Д. Расчет и конструирование конденсаторов. Киев: Техніка. 1966. 325с.

229. Мартюшов К.И., Зайцев Ю.В. Технология производства резисторов. М.: Высшая школа. 1972. 312с.

230. Грибовский П.О., Терентьева Т.И. Миниатюрные керамические конденсаторы. М.: Энергия. 1966. 144с.

231. Грибовский П.О. Керамические твердые схемы. М.: Энергия. 1971. 448с.

232. Venigalla S., Clancy D.J., Miller D.V., Kerchner J.A., Costantino S.A. Hydrothermal $BaTiO_3$-based aqueous slurries. //Amer. Cer. Soc. Bull. V.78, №10. 1999. Pp.51-54.

233. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: Наука. 1967. 214с.

234. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия. 1967. 303с.

235. Multilayer ceramic capacitors. //Electronic design. 1985. Vol. 33, №13. Pp.45-50.

236. Милашенко И.П. Материалы для электрических коммутирующих контактов. //В кн.: Справочник по электротехническим материалам. Л.: Энергоатомиздат. 1988. Т.3. С.351-377.

237. Пасынков В.В., Пасынкова О.В. Металлы высокой проводимости для токопроводящих цепей и сплавы на их основе. //В кн.: Справочник по электротехническим материалам. Л.: Энергоатомиздат. 1988. Т.3. С.197-239.

238. Сыркин Л.Н. Магнитострикционные материалы. //В кн.: Справочник по электротехническим материалам. Л.: Энергоатомиздат. 1988. Т.3. С.121-129.

239. Сочивко В.Л., Тимофеев В.Д. Расширение области применения керамических конденсаторов типа К10-42 в СВЧ - диапазоне. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты." 1988. Вып. 3(72). С.11-13.

240. Сочивко В.Л., Павлов А.Е., Костерев Н.П., Евгеньева Т.А. Добротность керамических конденсаторов постоянной ёмкости в диапазоне СВЧ. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1987. Вып. 1(66). С.6-9.

241. Тимофеев В.Д., Сочивко В.Л., Хорошулин В.Ю. Электрические характеристики керамических конденсаторов типа К10-57 и методики их измерений в УВЧ - диапазоне. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты." 1992. Вып. 2-3(87-88). С.7-12.

242. Takamizawa H., Utsumi K., Yonezawa M., Ohno T. Large capacitance multilayer ceramic capacitor. //IEEE Trans. on components, hybrids and manufacturing technol. 1981. Vol.CHMT-4,№4. Pp.345-349.

243. Sarda I.G., Payne W.H. Ceramic EMI - filters - a rewiev. //Ceramic bulletin. 1988. Vol.67, №4. Pp. 737-739.

244. Мирошкин В.П., Филиппов В.В. Магнитомягкие ферритовые материалы. //В кн.: Справочник по электротехническим материалам. Л.: Энергоатомиздат. 1988. Т.3. С.47-74.

245. Кулик Б.А. Конструирование монолитных конденсаторов с высокой электрической прочностью. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1985. Вып. 4(61). С.14-20.

246. Рабинович В.Б., Буркина Л.В., Вишневецкая С.Б. Керамические дисковые подстроечные конденсаторы. М.: ЦНИИ "Электроника". 1976. 20с.

247. Рабинович В.Б., Буркина Л.В., Вишневецкая С.Б. Миниатюрные подстроечные конденсаторы. М.: ЦНИИ "Электроника". 1979. 28с.

248. Сочивко В.Л., Рабинович В.Б. Параметры подстроечных конденсаторов в СВЧ - диапазоне. //Электронная техника. Сер.5. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1980. Вып. 2(39). С.11-14.

249. Ласкина Л.М., Леонов В.Г., Кийко Г.И., Рабинович В.Б. Измерение параметров подстроечных конденсаторов КТ4-27 в диапазоне СВЧ. //Электронная техника. Сер.5. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1978. Вып. 6(31). С.44-51.

250. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа. 1980. 472с.

251. Мержанов А.Г., Попова Г.Я., Семилетова Д.В., Торопов А.Н., Улыбин В.Б., Червяков В.В., Шипилов В.В., Штейнберг А.С. Образование сложных окислов со структурой перовскита в режиме СВС. //В кн.: Проблемы технологического горения. Черноголовка. ИХФ АН СССР. 1981. С.15-18.

252. Лимарь Т.Ф., Борщ А.Н., Слатинская И.Г., Мудролюбова Л.П., Ненашева Е.А. Химические методы получения современных керамических конденсаторных материалов. М.: НИИТЭХИМ. 1998. 62с.

253. Лимарь Т.Ф., Барабанщикова Р.М., Савоськина А.И., Величко Ю.Н. Сравнительная оценка титаната бария, полученного разными способами. //Электронная техника. Сер.8. "Радиодетали". 1971. Вып. 2(23). С.33-41.

254. Bauer A., Buhling D., Gesemann H.-J., Helke G., Schreckenbach W. Technologie und Anwendungen von Ferroelectrica. Leipzig.: Academie Ferlagssgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1976. S.548.

255. Лимарь Т.Ф., Чередниченко И.Ф., Свердлова А.Н., Величко Ю.Н., Барабанщикова Р.М. О свойствах титаната кальция. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1970. Т.6, №10. С.1829-1834.

256. Кадемина Л.Е., Торопов А.Н., Желнин Б.И., Мельникова О.В. Изучение взаимодействия фаз в образцах системы CaO - TiO_2 - H_2O, полученных золь - гель методом в сильнощелочных средах. //ЖНХ. 1995. Т.40, №2. С.297-299.

257. Турова Н.Я., Яновская М.И. Оксидные материалы на основе алкоголятов металлов. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т.19, №5. С.693-706.

258. Yanovskaya M.I., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Obvintseva I.E., Turova N.Ya. Application of metal alkoxides in the synthesis of oxides. //Integrated Ferroelectrics. 1992. Vol.1 .Pp.343-352.

259. Туревская Е.П., Яновская М.И., Лымарь В.К., Турова Н.Я. Биметаллические алкоголяты бария - титана и реакция их распада с образованием оксокомплексов. //ЖНХ. 1993. Т.38, №4. С.609-617.

260. Овраменко Н.А., Швец Л.И., Овчаренко Ф.Д., Корнилович Б.Ю. Кинетика гидротермального синтеза метатитаната бария. //Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т.15, №11. С.1982-1985.

261. Скороход В.В., Паничкина В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Дисперсные порошки тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка. 1979. 172с.

262. Зимон А.Д., Андрианов Е.И. Аутогезия сыпучих материалов. М.: Металлургия. 1978. 228с.

263. Паничкина В.В., Уварова И.В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. Киев: Наукова думка. 1973. 168с.

264. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука. 1972. 308с.

265. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико - химическая механика. М.: Наука. 1979. 384с.

266. Болдырев В.В. Механохимия неорганических веществ. //Изв. СО АН СССР. Сер. химических наук. 1978. № 14(229). Вып. 6. С.3-11.

267. Российский патент на промышленный образец № 38652. "Мельница планетарная - активатор." //Авт. Лапшин В.И., Макаров С.Б., Коробов Г.Б. Роспатент. 1993.

268. Aret G., Hennings D., de With C. Dielectric properties of fine - grained barium titanate ceramics. //Journ. Appl. Phys. 1985. Vol.58, №4. Pp. 1619-1625.

269. Buessem W.R., Cross L.E., Goswami A.K. Phenomenological theory of high permittiwity in fine - grade barium titanate. //Journ. Amer. Cer. Soc. 1966. Vol.49, №1. Pp.33-36.

270. Master R.E., Shanefield D.J., Runk B.B. Tape casting of ceramics. //In: "Ceramic processing before firing". New York. Ed. by L.L.Hench, G.Y.Onoda, Jr., Wiley and sons. 1978. Pp.411-448.

271. Топфер М. Микроэлектроника толстых пленок. М.: Мир. 1973. 262с.

272. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука. 1984. 312с.

273. Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. М.: Наука. 1983. 191с.

274. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наукова думка. 1990. 247с.

275. Бальшин М.Ю., Кипарисов С.С. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия. 1978. 184с.

276. Николаева Л.В., Борисенко А.И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л.: Наука. 1980. 88с.

277. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Влияние некоторых растворных добавок на температуру образования окисных соединений. //В кн.: Современные достижения в области конденсаторных, сегнето- и пьезоэлектрических материалов и опыт их использования в промышленности. Л.: ЛДНТП. 1981. с. 31-35.

278. Камушкина И.Б., Мудролюбова Л.П., Дроздова И.А. Влияние способа введения стеклообразующих добавок на спекание и электрические свойства высокочастотной керамики. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты." 1987. Вып. 2(67). С.10-12.

279. Прокошкин Д.А., Степанов Ю.А., Быков Ю.А., Рыбкин В.А. Горячее прессование ферритов. М.: Металлургия. 1971. 124с.

280. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд.Ростовского Госуниверситета. 1983. 160с.

281. Панич А.Е., Куприянов М.Ф. Физика и технология сегнетокерамики. Ростов-на-Дону: Изд.Ростовского Госуниверситета. 1989. 180с.

282. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение. 1977. 80с.

283. Гелясин А.Е., Михневич В.В., Сарасеко М.Н. Влияние химически осажденных электродов на диэлектрические потери керамических конденсаторов. //Электронная техника. Сер."Радиодетали и радиокомпоненты". 1989. Вып. 1(74). С.7-11.

284. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь. 1986. 232с.

285. Роздзял П. Технология герметизации элементов РЭА. М.: Радио и связь. 1981. 304с.

286. Горбунов Н.И., Шиханова Л.Н. Состояние и перспективы работ в области создания полимерных влагозащитных композиций для конденсаторостроения. //Электронная техника. Сер. "Радиодетали и радиокомпоненты". 1991. Вып. 1(82). С.3-6.

287. Ксендзов Я.М., Ротенберг Б.А. Влияние давления на электрические свойства титаната бария в слабых полях. ФТТ. Т.1, №4. 1959. С.637-642.